



Synthèses, mise en forme et caractérisations de luminophores nanostructurés pour une nouvelle génération de dispositifs d'éclairage sans mercure

Nathalie Pradal

► To cite this version:

Nathalie Pradal. Synthèses, mise en forme et caractérisations de luminophores nanostructurés pour une nouvelle génération de dispositifs d'éclairage sans mercure. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2012. Français. NNT : 2012CLF22258 . tel-00775908

HAL Id: tel-00775908

<https://theses.hal.science/tel-00775908>

Submitted on 14 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U. 2258

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 720

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie, Sciences des Matériaux

Par **Nathalie PRADAL**

Ingénieur chimiste diplômée de l'ENSCCF

Master Recherche

**Synthèses, mise en forme et caractérisations de
luminophores nanostructurés pour une nouvelle
génération de dispositifs d'éclairage sans mercure**

Soutenue publiquement le 13 juillet 2012 devant la commission d'examen composée de :

Président du jury :	Bernard MOINE, directeur de recherche – Université Lyon 1
Rapporteurs :	Mohamed BOUAZAOUI, professeur – Université Lille 1 Michel LANGLET, directeur de recherche – INP Grenoble
Examineurs :	Rachid MAHIOU, directeur de recherche – Université Clermont-Ferrand 2 Audrey POTDEVIN, maître de conférences – Université Clermont-Ferrand 2 Sandrine THERIAS, chargé de recherche – Université Clermont-Ferrand 2
Directrice de thèse :	Geneviève CHADEYRON, professeur – Université Clermont-Ferrand 2

N° d'Ordre : D.U. 2258

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 720

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie, Sciences des Matériaux

Par **Nathalie PRADAL**

Ingénieur chimiste diplômée de l'ENSCCF

Master Recherche

**Synthèses, mise en forme et caractérisations de
luminophores nanostructurés pour une nouvelle
génération de dispositifs d'éclairage sans mercure**

Soutenue publiquement le 13 juillet 2012 devant la commission d'examen composée de :

Président du jury :	Bernard MOINE, directeur de recherche – Université Lyon 1
Rapporteurs :	Mohamed BOUAZAOUI, professeur – Université Lille 1 Michel LANGLET, directeur de recherche – INP Grenoble
Examineurs :	Rachid MAHIOU, directeur de recherche – Université Clermont-Ferrand 2 Audrey POTDEVIN, maître de conférences – Université Clermont-Ferrand 2 Sandrine THERIAS, chargé de recherche – Université Clermont-Ferrand 2
Directrice de thèse :	Geneviève CHADEYRON, professeur – Université Clermont-Ferrand 2

Ces travaux sont dédiés à...

Mes parents

Thomas

Remerciements

Première partie de ce manuscrit, mais non pas des moindres : les remerciements...

J'ai mis un certain temps avant d'entreprendre la rédaction de cette partie, me paraissant bien être la plus dure à rédiger, peut-être est-ce parce que je sais au fond de moi qu'une fois les remerciements écrits, le manuscrit sera bouclé mettant fin définitivement à ces trois années de thèse qui resteront à jamais gravées dans ma mémoire...

Tout d'abord je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude aux membres du jury « non clermontois » qui m'ont fait l'honneur d'examiner mon travail en y portant un jugement extérieur :

- M^r Bernard Moine pour avoir présidé ce jury et pour avoir su jouer à la perfection les rôles de Guignol et Gnafron. De plus, je tiens également à le remercier de m'avoir accueilli une semaine au sein de son laboratoire, de m'avoir consacré de son temps et accordé sa confiance en me permettant d'utiliser le dispositif VUV du LPCML.

- M^{rs} Mohamed Bouazaoui et Michel Langlet pour avoir accepté le rôle de rapporteur et ce malgré un timing un peu serré. Merci de l'intérêt que vous avez porté à mon travail.

Je continue maintenant avec toutes les personnes extérieures au laboratoire qui m'ont permis de compléter les caractérisations sur mes matériaux :

- Marianne Consonni (CEA LETI) pour les simulations colorimétriques et Pierre Bonville (CEA Saclay) pour les mesures d'aimantation et spectroscopie Mössbauer ; je ne vous ai jamais rencontré mais je tiens à vous remercier personnellement pour l'ensemble des mesures que vous avez réalisé pour moi et qui ont permis de donner à mon travail une originalité certaine,

- Christelle Blavignac (CICS) et Anne-Marie Gélinaud (Casimir) pour leurs clichés MET et MEB, respectivement, mais aussi pour leur extrême gentillesse et des séances d'imageries vraiment très agréables grâce à leur maîtrise de la technique mais aussi grâce à nos discussions (pas toujours très scientifiques je l'avoue...).

Avant d'en venir aux clermontois, je tiens également à remercier comme il se doit nos collègues mexicains Antonieta, Margarita et Felipe, pour l'accueil qu'ils m'ont réservé lors de mon séjour à Mexico. Du fond du cœur un grand merci pour m'avoir fait découvrir et apprécier ce pays magnifique...

J'en viens maintenant aux « clermontois » qui ont dû me supporter au quotidien... mais qui j'espère garderont un bon souvenir de moi...

Commençons par les membres du jury...

En premier lieu, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à M^r Rachid Mahiou pour m'avoir accueilli au sein de la thématique Matériaux pour l'Optique. Merci « chef » d'avoir « éclairé ma lanterne » pour tout ce qui touche à la luminescence, pour les nombreuses questions « A combien d'euros... ? » mais aussi et surtout pour ta gentillesse et ton humour... J'espère juste que l'« annus horribilis » est désormais terminée !

Remerciements

J'en viens maintenant à une personne très importante à mes yeux, M^{me} Audrey Potdevin. Je tiens à te remercier vivement pour ton implication dans mes travaux de thèse, ton soutien, ta disponibilité, tes remarques précieuses, nos longues discussions scientifiques ou pas... Merci de m'avoir soutenu dans mes moments de doutes et surtout lorsque je pensais être un « chat noir » ! J'espère que tu garderas un bon souvenir de ton premier jury de thèse...

Je souhaite également remercier grandement M^{me} Sandrine Thérias qui a suivi de près la partie de mon travail « composites ». Merci pour ta gentillesse et ton aide précieuse...

J'ai bien sûr gardé le meilleur pour la fin... Je souhaite exprimer ma profonde et sincère reconnaissance à M^{me} Geneviève Chadeyron, ma directrice de thèse. Que dire... Tellement de choses à te dire mais cela n'est pas évident d'écrire tout cela, d'ailleurs tout ne sera pas écrit... Tout d'abord merci d'avoir dirigé mes travaux de thèse qui ne seraient pas ce qu'ils sont sans ton encadrement efficace et consciencieux mais aussi un grand merci pour ta gentillesse, ta bienveillance, tes conseils avisés, la confiance que tu m'as accordée... Je tiens également à te remercier de m'avoir permis de valoriser mes travaux avec la participation à de nombreux congrès (et à travers ceci merci de m'avoir fait découvrir le « monde » !). Voilà maintenant sept ans que nous nous connaissons, tu sais à quel point j'ai grandi, et ce en partie grâce à toi durant ces trois dernières années. Tout simplement MERCI...

Avant de poursuivre, je tiens également à remercier l'ensemble des protagonistes du projet Luminosurf... et surtout M^r Jérôme Deschamps pour son aide dans l'accomplissement des manipes. Je profite également de ce paragraphe pour remercier M^r Rodolphe Deloncle.

Pour finir cette partie dédiée aux « clermontois », je tiens à remercier l'ensemble des membres de l'équipe Matériaux Inorganiques de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand que j'ai pu côtoyer de manière quotidienne au sein du labo pour leur aide et leur convivialité qui ont permis à cette thèse de se dérouler dans des conditions vraiment très agréables.

Je tiens également à remercier particulièrement M^{rs} Damien Boyer, Guillaume Renaudin, Philippe Boutinaud et encore une fois M^{me} Geneviève Chadeyron (tu vois, j'ai oublié des choses dans le paragraphe précédent, merci Geneviève de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer des vacations durant ma thèse, tu sais à quel point cela comptait à mes yeux) pour m'avoir permis de découvrir l'envers du décor en m'acceptant comme co-encadrante de TP à l'ENSCCF.

Une spéciale dédicace pour M^{me} Alexandra Pruneyras : je tiens à te remercier pour les TP de CPI que nous avons encadrés ensemble mais aussi pour ton aide précieuse pour la préparation de mes premiers TP en tant qu'ATER. Merci pour ton dynamisme, ta soif d'apprendre aux élèves (mais aussi « ta » soif d'apprendre), ta vision des choses, ton implication, ta bonne humeur... Je profite de ce paragraphe pour remercier également Alexis Jean et Thierry Encinas pour leur aide au bon déroulement des séances de TP.

J'en ai maintenant fini avec les remerciements que je qualifierai d'« académiques », venons en désormais aux remerciements « amicaux » :

Je tiens à remercier tous les étudiants qui m'ont accompagné durant cette incroyable aventure. Je vais commencer par l'ensemble des personnes ayant partagé le bureau 5203 avec moi en faisant un lieu chaleureux où il faisait bon travailler (mais aussi discuter et bien rigoler aussi...) : je pense avec un petit pincement au cœur « aux anciens », ceux dont je suis venue perturber l'ambiance très masculine (et oui puisqu'avant mon arrivée, le bureau était 100% masculin !), Ludovic et Nicolas B. qui ont pu observer avec un regard « protecteur » mes premiers pas au labo. Puis est arrivée ma « classarde » Elodie D., enfin une présence féminine à mes côtés... Et puis le « petit dernier » Yasser. Après, je n'oublie pas non plus les post-docs qui sont venus partager le bureau : Nadiège et Nicolas L.

Bon je vais maintenant passer aux suivants, sans ordre de préférence. Merci aux filles des soirées Thés : Claire, Nadia, Elodie P. et encore une fois Elodie D. et Nadiège ; ah qu'est ce qu'on a pu en raconter des potins... j'ai adoré... et je repense aussi bien sûr aux jaloux de la gente masculine Xavier, Pierre A. et Damien T. dont je garde aussi des souvenirs inoubliables (dans l'ordre : « J'irai bien t**** au f*** pour voir c***** ça s**** » ; Pierourou rourou et ton anni ; « On va au Baker !? »). Pour finir, je tiens également à dire un grand merci aux derniers arrivés, Jérémy et Pierre V., je vous souhaite le meilleur pour la suite et puis j'espère que l'unique fille de la bande ne vous manquera pas trop lorsqu'elle sera amenée à partir et que vous continuerez le rituel du jeudi... J'en viens finalement à la conclusion de cette partie « amicale », en remerciant, d'une manière générale, tous les « amis du Nota Bene » et bien sûr Fred sans qui ces jeudis n'existeraient pas (cela serait vraiment triste...). Ah oui et bien sûr une pensée spéciale pour Rodolphe T. : merci d'avoir voulu me che***** dès mon arrivée au labo...

Merci aussi à Gaëlle F. pour ton soutien, nos discussions,...

Bref, merci à tous pour votre amitié, votre complicité et d'avoir agrémente ma vie quotidienne de trésors de moments inoubliables et qui resteront à jamais gravés dans mon cœur.

Avant de continuer, je tiens à faire une spéciale dédicace à Sophie L., ma grande sœur de cœur rencontrée auparavant au labo mais durant une autre « aventure ». Merci de m'avoir montré le chemin...

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur mes parents pour le soutien inconditionnel qu'ils m'apportent depuis toujours. Merci pour tout. Je ne serai pas là où j'en suis sans vous...

Et je finis bien sûr par LE meilleur... Cette aventure extraordinaire m'a en effet permis de croiser le chemin d'un alsacien peu ordinaire, Thomas, que je tiens à remercier tout spécialement. Merci de m'avoir supporté dans les bons jours comme dans les mauvais. Sans toi cette thèse ne serait pas ce qu'elle est, et tu le sais... Ma thèse est aussi un peu la tienne... Notre second « bébé » (et oui déjà...).

Ca y est cette partie est écrite, j'espère que je n'ai oublié personne... mais malheureusement je suis sûre que si... en tout cas...

UN GRAND MERCI A TOUT LE MONDE !!!

Table des matières générale

INTRODUCTION GENERALE.....	17
CHAPITRE 1 – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	23
Table des figures.....	25
Table des tableaux.....	26
I. Introduction.....	27
II. Contexte et état de l’art sur les systèmes d’éclairage d’hier à aujourd’hui.....	28
A- Les paramètres permettant de juger une source de lumière ou comment comprendre le « langage » de la lumière.....	28
B- Famille de sources de lumière : tendances actuelles	31
a. Historique	31
b. Les lampes à incandescence et halogènes	32
c. Les lampes fluorescentes.....	33
d. Sources de lumière, efficacité énergétique et environnement	36
III. L’éclairage à base de diodes électroluminescentes et de source plasma aujourd’hui ...	41
A- Les diodes électroluminescentes (LEDs).....	41
a. D’hier à aujourd’hui	41
b. Contexte et marché actuel	42
i. Evolution des LEDs	42
ii. Marché actuel des LEDs.....	45
c. La technologie	47
i. Principe de fonctionnement	47
ii. « Design » d’une LED : architecture et couleur	48
B- Les systèmes à excitation plasma.....	54
a- Le plasma Néon-Xénon.....	54
b- Un dispositif d’éclairage à excitation plasma : le Planon®.....	55
IV. L’association LED bleue / luminophores : le projet « Luminosurf ».....	57
A- Description du projet « Luminosurf » (2009-2011)	57
B- Etat de l’art sur l’association LED bleue et luminophores	60
C- Propriétés de la matrice $Y_3Al_5O_{12}$ dopée au Ce^{3+}	65
D- Les voies de synthèse pour la matrice YAG référencées dans la littérature	67
E- Bilan	71

V. L'association LED UV et luminophores	72
A- La technologie des LEDs UV	72
B- Combinaison LED UV et luminophores	73
C- Luminophore bleu compatible avec une excitation UV.....	76
D- Propriétés de la matrice BaMgAl ₁₀ O ₁₇ dopée à l'Eu ²⁺	77
E- Voie de synthèse utilisée pour la matrice BaMgAl ₁₀ O ₁₇ dopée à l'Eu ²⁺	78
F- Bilan	80
VI. Conclusion.....	81

CHAPITRE 2 – L'ASSOCIATION LED BLEUE + LUMINOPHORES.....	83
---	-----------

Table des figures.....	85
Table des tableaux.....	86
I. Introduction.....	87
II. Synthèse de Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ et ses dérivés sous forme de poudres	87
A- Protocole de synthèse par voie sol-gel.....	87
B- Protocole de synthèse par voie solvothermale	88
III. Caractérisations des matériaux élaborés par le procédé solvothermal	90
A- Caractérisations de la suspension de YAG :Ce(1%) obtenue en sortie d'autoclave.....	90
B- Caractérisations de la phase YAG :Ce(1%) sous forme de poudre - Influence d'un traitement thermique sur la stabilité de la suspension.....	94
a. Détermination des différentes températures de traitement thermique	94
b. Caractérisations structurales	96
c. Caractérisations morphologiques	101
d. Distribution de taille des particules et mesure du potentiel zêta	105
C- Influence de la concentration initiale en précurseurs métalliques	108
D- Influence d'un traitement thermique en milieu réducteur	110
E- Caractérisations des autres matrices.....	111
a. Caractérisations structurales	112
b. Caractérisations morphologiques	113
IV. Propriétés optiques des différentes formulations sous forme de poudre	114
A- Caractéristiques de l'ion Ce ³⁺	114
B- La matrice YAG :Ce (1%)	115
a. Propriétés d'excitation.....	115
b. Propriétés d'émission et rendement quantique sous excitation bleue.....	117
C- Les autres formulations.....	121
a. Propriétés d'excitation.....	121
b. Propriétés d'émission et rendement quantique sous excitation bleue.....	123
c. Composante rouge « hybride ».....	126

V. Simulation colorimétrique à 460 nm.....	127
VI. Revêtements composites	128
A- Elaboration des composites.....	128
B- Propriétés optiques des composites	130
VII. Conclusion	133
CHAPITRE 3 - L'ASSOCIATION LED UV + LUMINOPHORES.....	137
Table des figures.....	140
Table des tableaux.....	141
I. Introduction.....	142
II. Synthèse de $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ sous forme de poudre	143
III. Caractérisations structurales et morphologiques des poudres.....	145
A- Poudres émettant dans le rouge.....	145
a. Caractérisations structurales	145
b. Caractérisations morphologiques	147
B- Poudres émettant dans le bleu	148
a. Caractérisations structurales	148
b. Caractérisations morphologiques	152
C- Détermination des fractions relatives d'euporium divalent et trivalent	156
a. Mesures d'aimantation	156
b. Spectroscopie Mössbauer	157
IV. Propriétés optiques de $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ sous forme de poudre	160
A- Caractéristiques de l'euporium divalent	160
B- Etude sous excitation UV.....	161
a. Poudres émettant dans le rouge	161
i. Propriétés d'excitation	161
ii. Propriétés d'émission	162
b. Poudres émettant dans le bleu	163
i. Propriétés d'excitation	163
ii. Propriétés d'émission	166
iii. Déclin de la fluorescence	168
iv. Rendements quantiques et Coordonnées trichromatiques.....	169
C- Etude sous excitation VUV.....	172
a. Propriétés d'excitation.....	172
b. Propriétés d'émission	173
V. Mélange de différents luminophores et simulation colorimétrique	176

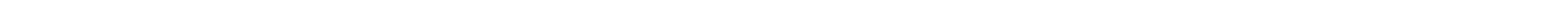
VI. Revêtement nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺	178
A- Choix du polymère : la Poly(N-vinyl pyrrolidone) ou PVP	178
a. Propriétés physico-chimiques de la PVP	179
b. Comportement photochimique de la PVP	179
B- Elaboration du nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺	181
C- Caractérisations structurales, morphologiques et optiques du nanocomposite	
PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺	182
a. Caractérisations structurales	182
b. Caractérisations morphologiques	185
c. Propriétés optiques du nanocomposite dans l'UV-Visible	187
D- Etude du photovieillissement du nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺	188
a. Spectres IR de la PVP seule	188
b. Spectres IR du nanocomposite PVP/BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	190
c. Cinétiques de photooxydation	191
E- Evolution des propriétés optiques du nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ au cours du photovieillissement	193
VII. Conclusion	194

CONCLUSION GENERALE	197
----------------------------	------------

ANNEXES	205
----------------	------------

Table des figures	206
ANNEXE A : Caractérisations de la matrice YAG :Ce synthétisée par voie sol-gel	208
ANNEXE B : Démonstrateurs du projet « Luminosurf »	210
ANNEXE C : Elaboration des nanocomposites PVP/BAM :Eu	213
ANNEXE D : Dispositif de vieillissement photochimique	214
ANNEXE E : Techniques expérimentales de caractérisation	215
ANNEXE F : Appareillages utilisés pour les mesures de luminescence	224

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	231
------------------------------------	------------



INTRODUCTION GENERALE

L'éclairage représente actuellement 20% de la consommation électrique mondiale et engendre chaque année 1900 millions de tonnes de CO₂ soit 4 fois les émissions annuelles de gaz à effet de serre de la France. En France, il représente environ 10% de la consommation électrique globale des ménages (~50 térawatt heures). Ce marché de l'éclairage est un marché de masse à diffusion large (résidentiel, tertiaire, industriel...) en pleine mutation face aux nouvelles contraintes environnementales. Il s'inscrit dans une démarche de préservation de l'environnement avec une volonté européenne de voir sa consommation énergétique réduite de 20% d'ici 2020. Les technologies actuelles sont jugées obsolètes : trop énergivores pour certaines (ampoules à incandescence) et contenant des éléments toxiques pour d'autres (présence de mercure dans ampoules fluocompactes).

Pour répondre à la demande du marché de l'éclairage, la recherche s'oriente vers le développement de solutions de substitution répondant aux attentes des enjeux socio-économiques actuels. Aussi, deux directions de recherche et de développement sont privilégiées pour générer de la lumière blanche grâce à des technologies peu énergivores et exemptes de substances toxiques pour l'Homme et l'environnement :

- La combinaison de diodes électroluminescentes (LEDs) bleues ou UV avec des matériaux luminescents ;
- Le remplacement du mercure, contenu dans les dispositifs fluorescents, par un gaz type plasma (Xe-Ne) générant une excitation dans l'Ultra Violet du Vide (VUV, $140 < \lambda < 200 \text{ nm}$), associé à un ou plusieurs luminophores.

LEDs et plasma sont donc les sources d'excitation envisagées par les industriels pour réaliser les lampes de demain.

En France, les LEDs ne représentent aujourd'hui que 6% du marché de l'éclairage. Les indicateurs s'accordent à dire que la part de marché devrait déjà doubler en 2012 pour atteindre 30% en 2015 et 75% en 2020. Si le marché de l'éclairage à base de LEDs est en pleine croissance, il est également en pleine mutation. En effet, les solutions actuelles ne permettent pas de répondre aux différentes attentes de ce secteur d'activité et imposent le développement de nouveaux dispositifs. Actuellement, la solution de remplacement privilégiée pour les dispositifs d'éclairage qui deviennent obsolètes correspond à l'utilisation de LEDs blanches qui sont obtenues par l'association d'une LED bleue avec un luminophore jaune, le plus souvent la matrice Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ (communément appelé YAG:Ce). La matrice YAG:Ce est élaborée par des techniques classiques de céramisation à très haute température (>1500°C). Cependant, cette combinaison présente des limites parmi lesquelles un manque de contribution spectrale dans le domaine du rouge qui se répercute sur les performances optiques : un indice de rendu des couleurs (IRC) insuffisant pour des applications éclairage (domestique en particulier) et une température de couleur (T_C) trop froide (Cf. définitions IRC et T_C page 28-29).

Aussi, l'objectif de ces travaux de thèse est de répondre à certaines contraintes imposées aux dispositifs d'éclairage actuels en développant des poudres mais aussi des revêtements luminescents qui, associés à des LEDs ou à un plasma, constitueront les sources d'éclairage de demain, performantes et respectueuses de l'environnement. Dans cette optique, les luminophores étudiés dans le cadre de ma thèse sont des aluminates et plus précisément les matrices de formulation $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (BAM). Ces matrices présentent d'excellentes caractéristiques physico-chimiques. De plus, si elles sont activées par des ions de terres rares type cérium trivalent Ce^{3+} dans le cas du YAG et europium divalent Eu^{2+} dans le cas du BAM, elles présentent des propriétés optiques très intéressantes. Ces matériaux luminescents peuvent ensuite être efficacement excités par des LEDs bleues ou UV et/ou un plasma.

Cette thèse a vu le jour dans le cadre du projet « *Luminosurf* » qui vise à étudier l'« *Apport des nanomatériaux dans l'éclairage et les surfaces innovantes dans l'habitat et l'habitable* » par un consortium entre différents partenaires à savoir Philips Eclairage (donneur d'ordre et leader du consortium), le Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA-LITEN), le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), Alstom, Baïkowski, Visio-Technic et enfin l'équipe Matériaux Inorganiques de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (MI-ICCF). Le luminophore jaune au cœur du projet « *Luminosurf* » est la matrice bien connue YAG : Ce qui, associée à une LED bleue émettant à 460 nm génère de la lumière blanche.

Outre le projet « *Luminosurf* », une partie de ces travaux de thèse est dédiée à la combinaison de plusieurs luminophores avec une LED UV également dans le but de générer de la lumière blanche. Cette association constitue une solution de remplacement plus efficace (modulation de la température de couleur,...) que celle citée précédemment mais dont la technologie est beaucoup moins avancée. Les solutions proposées dans ce cadre là pourraient conduire à des produits commerciaux à plus long terme. Dans le cadre de cette thèse, le luminophore bleu de formulation $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM:Eu) a été plus particulièrement étudié. Ce luminophore compatible avec une excitation UV peut également trouver une application dans les dispositifs utilisant une excitation plasma localisée dans le VUV.

L'aspect novateur de ces travaux repose d'une part sur l'élaboration de luminophores, sous forme de nanoparticules ou de suspensions colloïdales, par des techniques originales respectueuses de l'environnement : la voie solvothermale ou encore la combustion en four micro-ondes ; et d'autre part sur leur mise en forme. L'obtention de films composites « charges luminescentes / polymère » représente un intérêt majeur pour l'éclairage de demain avec le développement de grandes surfaces éclairantes trouvant des applications à la fois dans le domaine de l'habitat, dans celui des habitacles

mais également de la signalisation. Une attention toute particulière a été portée sur la facilité de mise en forme de nos luminophores.

Des simulations colorimétriques sous excitation bleue, UV ou VUV ont aussi été réalisées afin de déterminer dans quelles proportions des luminophores émettant à différentes longueurs d'onde doivent être mélangés pour obtenir une couleur le plus proche du blanc idéal et répondant aux mieux au cahier des charges de l'éclairage domestique ($IRC > 90$, $T_C \approx 3000-4000K$ et un rendement lumineux proche de 150 lm.W^{-1}).

Le premier chapitre de ce mémoire dresse dans un premier temps un état de l'art sur les dispositifs d'éclairage d'hier à aujourd'hui en s'attachant à décrire de façon plus détaillée l'éclairage à base de diodes électroluminescentes et de source plasma. Puis, les deux axes de recherche retenus sont développés, à savoir : d'une part, l'association LED bleue + luminophores (projet « *Luminosurf* ») et d'autre part l'association LED UV + luminophores, toutes deux permettant de générer de la lumière blanche.

Le second chapitre est dédié aux travaux réalisés sur l'association LED bleue + luminophores. L'élaboration de la matrice YAG :Ce par voie solvothermale est décrite. Les suspensions et poudres obtenues sont caractérisées d'un point de vue structural, morphologique et optique sous excitation bleue. Ce chapitre s'intéresse également à d'autres formulations, voisines de YAG :Ce, permettant d'ajouter à cette dernière une composante rouge dans le but d'augmenter l'IRC tout en conservant un rendement lumineux élevé. Une simulation colorimétrique sous excitation bleue est présentée ainsi que l'élaboration de revêtements composites à partir de matériaux élaborés dans le cadre du projet « *Luminosurf* ».

Le dernier chapitre, quant à lui, est consacré aux travaux menés sur l'association LED UV ou plasma + luminophores. La synthèse du luminophore bleu BAM :Eu par combustion assistée par micro-ondes et son élaboration sous forme de nanocomposite sont présentées. Les caractérisations structurales, morphologiques et optiques, sous UV et VUV, des poudres et films sont présentées ainsi qu'une simulation colorimétrique sous excitations UV et VUV. Une partie est également dédiée à l'étude du photovieillissement du nanocomposite.

Pour finir la synthèse des résultats est réalisée dans une conclusion générale. Les associations sources d'excitation/luminophores les plus pertinentes pour les applications visées seront dégagées et les perspectives envisagées présentées.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Table des figures.....	25
Table des tableaux.....	26
I. Introduction.....	27
II. Contexte et état de l’art sur les systèmes d’éclairage d’hier à aujourd’hui.....	28
A- Les paramètres permettant de juger une source de lumière ou comment comprendre le « langage » de la lumière.....	28
B- Famille de sources de lumière : tendances actuelles	31
a. Historique	31
b. Les lampes à incandescence et halogènes	32
c. Les lampes fluorescentes.....	33
d. Sources de lumière, efficacité énergétique et environnement	36
III. L’éclairage à base de diodes électroluminescentes et de source plasma aujourd’hui ...	41
A- Les diodes électroluminescentes (LEDs).....	41
a. D’hier à aujourd’hui	41
b. Contexte et marché actuel	42
i. <i>Evolution des LEDs</i>	42
ii. <i>Marché actuel des LEDs</i>	45
c. La technologie	47
i. <i>Principe de fonctionnement</i>	47
ii. « <i>Design</i> » d’une LED : architecture et couleur	48
B- Les systèmes à excitation plasma.....	54
a- Le plasma Néon-Xénon.....	54
b- Un dispositif d’éclairage à excitation plasma : le Planon®.....	55
IV. L’association LED bleue / luminophores : le projet « <i>Luminosurf</i> ».....	57
A- Description du projet « <i>Luminosurf</i> » (2009-2011)	57
B- Etat de l’art sur l’association LED bleue et luminophores	60
C- Propriétés de la matrice $Y_3Al_5O_{12}$ dopée au Ce^{3+}	65
D- Les voies de synthèse pour la matrice YAG référencées dans la littérature	67
E- Bilan	71
V. L’association LED UV et luminophores.....	72
A- La technologie des LEDs UV	72
B- Combinaison LED UV et luminophores	73
C- Luminophore bleu compatible avec une excitation UV.....	76
D- Propriétés de la matrice $BaMgAl_{10}O_{17}$ dopée à l’ Eu^{2+}	77
E- Voie de synthèse utilisée pour la matrice $BaMgAl_{10}O_{17}$ dopée à l’ Eu^{2+}	78
F- Bilan	80
VI. Conclusion.....	81

Table des figures

Figure 1 : Illustration de la notion d'indice de rendu des couleurs	29
Figure 2 : Teintes de différentes sources lumineuses blanches	29
Figure 3 : Diagramme de chromaticité C.I.E. 1931	30
Figure 4 : Evolution de l'efficacité lumineuse des technologies conventionnelles au cours du XX ^{ème} siècle	31
Figure 5 : Schéma de principe d'une ampoule à incandescence	32
Figure 6 : Schéma du fonctionnement d'une lampe fluorescente compacte	34
Figure 7 : Etiquette énergie d'une ampoule	38
Figure 8 : Economie d'énergie vs consommation énergétique pour les différents types d'ampoules	39
Figure 9 : Evolution conjointe des performances et des coûts des LEDs selon la loi de Haitz (OEM = Original Equipment Manufacturer)	43
Figure 10 : Feuille de route de l'OIDA - efficacité lumineuse : diode seule et lampe à LEDs	44
Figure 11 : Evolution du marché global de l'éclairage (en milliards d'euros)	45
Figure 12 : Répartition du marché des LEDs en fonction des secteurs d'activités pour 2010	45
Figure 13 : Evolution du marché des LEDs par secteur d'application	46
Figure 14 : Evolution du marché des LEDs en fonction du semi-conducteur utilisé entre 2006 et 2010	47
Figure 15 : Schéma de principe d'une homojonction pn à base du semi-conducteur GaN	47
Figure 16 : Schéma de principe d'une LED type 5mm	48
Figure 17 : Schéma de principe d'une LED de puissance Osram Golden DRAGON Plus®	49
Figure 18 : Spectres caractéristiques de LEDs de couleur et de LEDs blanches	49
Figure 19 : Longueurs d'onde, coordonnées chromatiques, semi-conducteurs et palette de couleur	50
Figure 20 : Schématisation de la méthode RGB pour l'obtention de lumière blanche	51
Figure 21 : Combinaisons possibles pour l'obtention de lumière blanche à partir de LEDs	52
Figure 22 : Spectre d'émission caractéristique d'un plasma Ne-Xe	54
Figure 23 : Photo de la lampe plane commercialisée par Osram sous le nom de Planon®	55
Figure 24 : Principe de fonctionnement de la lampe plane Planon®	55
Figure 25 : Axes du projet Luminosurf	58
Figure 26 : Différents lots de travail du sous projet Nanoluminophores	59
Figure 27 : Schématisation de l'association LED bleue et matériaux luminescents afin d'obtenir une lumière blanche	60
Figure 28 : Spectre global d'une diode blanche obtenue par l'association LED bleue et YAG :Ce	61
Figure 29 : Stratégies permettant de générer de la lumière blanche à partir d'une LED bleue – IRC et rendement lumineux associés	64
Figure 30 : Schéma d'une maille cubique de YAG avec représentation des différents polyèdres de coordination : (a) site octaédrique, (c) site dodécaédrique et (d) site tétraédrique	65
Figure 31 : Polyèdre de coordination rencontré dans la matrice YAG	65
Figure 32 : Schéma du diagramme des niveaux d'énergie de Ce ³⁺ dans la matrice YAG	66
Figure 33 : Schématisation de l'association LED UV et matériaux luminescents afin d'obtenir une lumière blanche	73
Figure 34 : Structure cristallographique du BAM :Eu	77
Figure 35 : Représentation des trois sites possibles pour l'euporium dans BAM :Eu	78
Figure 36 : Direction du flux de chaleur lors d'un chauffage dans un four micro-ondes ou dans un four à moufle	79

Table des tableaux

<i>Tableau 1 : Températures de couleur, IRC et efficacité des principales sources de lumière</i>	<i>30</i>
<i>Tableau 2 : Luminophores principalement rencontrés dans les lampes trichromatiques (excitation UV)</i>	<i>34</i>
<i>Tableau 3 : Les équivalences en watt entre les ampoules classiques et les lampes basse consommation</i>	<i>35</i>
<i>Tableau 4 : Caractéristiques des principales familles de sources de lumière</i>	<i>35</i>
<i>Tableau 5 : Calendrier de suppression progressive des ampoules domestiques</i>	<i>37</i>
<i>Tableau 6 : Les différents types d'ampoules en fonction de leur classe.....</i>	<i>37</i>
<i>Tableau 7 : Feuille de route de l'OIDA - le marché de l'éclairage.....</i>	<i>43</i>
<i>Tableau 8 : Solutions permettant d'accroître la contribution dans le domaine du rouge pour la matrice YAG :Ce</i>	<i>62</i>
<i>Tableau 9 : Différents luminophores qui associés avec une diode bleues permettent de produire de la lumière blanche.....</i>	<i>63</i>
<i>Tableau 10 : Caractéristiques des différentes voies de synthèse rencontrées pour les matrices aluminates</i>	<i>68</i>
<i>Tableau 11 : Luminophores uniques qui associés avec une diode UV permettent de produire de la lumière blanche.....</i>	<i>75</i>
<i>Tableau 12 : Association de luminophores qui combinés avec une diode UV permettent de produire de la lumière blanche.....</i>	<i>75</i>

I. Introduction

Cette première partie de mon mémoire de thèse va être consacrée à la présentation du contexte des travaux de recherche qui m'ont été confiés et qui seront détaillés dans les parties expérimentales. L'objectif de ces travaux est de répondre aux contraintes imposées aux dispositifs d'éclairage actuels en mettant au point des luminophores nanostructurés compatibles avec des diodes électroluminescentes et/ ou un plasma Xe-Ne pour générer de la lumière blanche.

Ce premier chapitre bibliographique est construit de la façon suivante : dans un premier temps, un état de l'art sur les dispositifs d'éclairage les plus fréquemment rencontrés sur le marché sera présenté. Puis, nous nous intéresserons à l'évolution des technologies d'éclairage et présenterons de manière détaillée les systèmes basés sur les diodes électroluminescentes et ceux basés sur une excitation plasma (intervenant également dans des applications de visualisation). Les deux dernières parties de ce chapitre seront consacrées aux deux axes de recherche retenus, à savoir : d'une part, l'association LED bleue + luminophores et d'autre part l'association LED UV + luminophores, toutes deux permettant de générer de la lumière blanche.

La partie consacrée à l'association LED bleue + luminophores, à la base du projet « *Luminosurf* », dressera un état de l'art relatif à cette association. Les propriétés et voies de synthèse décrites dans la littérature pour la matrice YAG :Ce seront présentées. En effet, la matrice YAG :Ce est celle qui a été retenue par les différents acteurs du consortium. Une attention particulière sera donnée à la voie solvothermale qui est celle utilisée dans le cadre de ces travaux de thèse.

Quant à la partie dédiée à l'association LED UV + luminophores, elle décrira la technologie des LEDs UV et les différentes combinaisons de luminophores possibles permettant de générer de la lumière blanche. Le luminophore bleu BAM :Eu sera ensuite présenté ainsi que la voie de synthèse employée pour le synthétiser : la combustion assistée par micro-ondes. En effet, c'est sur ce luminophore bleu que nous avons plus particulièrement travaillé. Pour l'application visée, il sera associé à deux autres luminophores : un rouge et un vert, élaborés eux aussi au laboratoire mais pour lesquels les protocoles de synthèse sont connus et bien décrits dans la littérature, aussi nous ne nous sommes pas attardés sur ce point.

II. Contexte et état de l'art sur les systèmes d'éclairage d'hier à aujourd'hui

La gestion de l'éclairage représente aujourd'hui un enjeu majeur pour le développement durable. Plusieurs défis technologiques doivent être relevés : citons par exemple l'augmentation de la durée de vie des lampes, l'amélioration de l'indice de rendu des couleurs (défini ci-dessous), la miniaturisation de la source et du système (dans le cas des LEDs), ou encore la réduction des nuisances environnementales.

Avant de présenter les dispositifs d'éclairage les plus fréquemment rencontrés sur le marché actuel, commençons par une présentation des paramètres permettant de juger de la qualité d'une source lumineuse.

A- Les paramètres permettant de juger une source de lumière ou comment comprendre le « langage » de la lumière^[1-4]

Le rendement ou l'efficacité d'une source lumineuse est une caractéristique majeure dans le contexte actuel où la notion de développement durable est présente dans tous les esprits.

Ce paramètre permet de caractériser l'aptitude qu'a une source à transformer l'énergie électrique en énergie lumineuse. Ainsi l'efficacité lumineuse, quantifie ce que l'œil voit (lumen) sur ce que la source lumineuse consomme (Watt). Ce rapport est exprimé en lumen par Watt (lm.W^{-1}). Si cette efficacité est élevée, on peut obtenir un éclairage identique avec une moindre consommation d'énergie, contribuant ainsi à la préservation de l'environnement.

L'indice de rendu des couleurs IRC caractérise l'aptitude qu'a une source à restituer les différentes couleurs des objets qu'elle éclaire. L'indice maximum, $\text{IRC} = 100$, correspond à une lumière blanche avec un spectre complet et continu de longueurs d'onde et qui restitue donc toutes les nuances de couleur ; c'est l'IRC de la lumière du jour. Une source lumineuse « intérieure » doit toujours présenter un IRC supérieur à 80. La Figure 1 illustre cette notion.

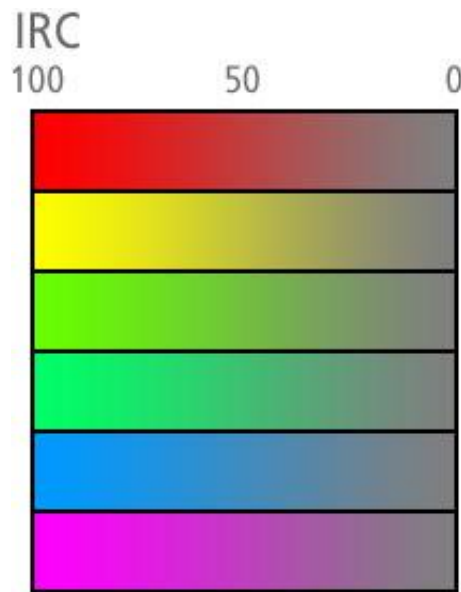


Figure 1 : Illustration de la notion d'indice de rendu des couleurs

La température de couleur T_c d'une source lumineuse caractérise la teinte du blanc. Elle décrit la couleur apparente émise et s'exprime en degrés Kelvin par référence au corps noir de Planck. Une teinte bleutée sera dite « froide » tandis qu'une teinte jaunâtre sera dite « chaude ». La Figure 2 montre l'allure de sources lumineuses de différentes températures de couleur et le Tableau 1 exprime les températures de couleur des sources de lumière « classiques ». La lumière du jour par temps clair présente une température de couleur de l'ordre de 5000K.



Figure 2 : Teintes de différentes sources lumineuses blanches

Type de lampe	Température de couleur (K)	IRC	Efficacité (lm.W ⁻¹)
Incandescence classique	2400-2700	>95	12
Lampe fluorescente blanc chaud	2700-3000	/	/
Incandescence halogène	3000-3200	>95	20
Lampe fluorescente blanc neutre	3900-4200	85	100
Lampe fluorescente lumière de jour	5400-6100	/	/

Tableau 1 : Températures de couleur, IRC et efficacité des principales sources de lumière

La Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E) a défini, en 1931, le diagramme de chromaticité (Figure 3) permettant de caractériser une couleur par ses coordonnées trichromatiques. Il permet de définir les couleurs par les proportions de couleurs primaires (rouge, vert ou bleu) qu'elles contiennent. Les couleurs pures (radiations monochromatiques) sont disposées sur la périphérie courbe de l'espace tandis que les couleurs issues de mélanges sont placées à l'intérieur du diagramme. Le point de coordonnées (1/3;1/3) représente le blanc de référence. Le rayonnement émis par un corps noir est décrit par la loi de Planck dont l'appellation anglaise est « blackbody radiation curve ». Cette courbe permet le positionnement des températures de couleur sur le diagramme trichromatique.

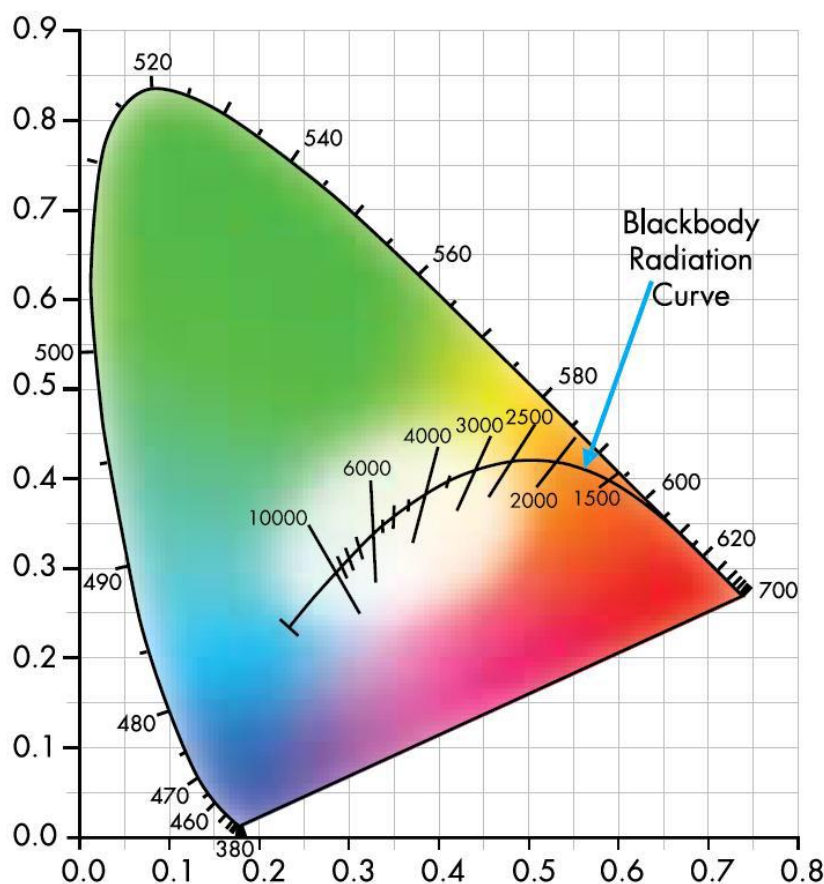


Figure 3 : Diagramme de chromaticité C.I.E. 1931

B- Famille de sources de lumière : tendances actuelles

a. Historique

L'éclairage est l'ensemble des moyens qui permettent à l'homme de doter son environnement des conditions de luminosité qu'il estime nécessaires à son « activité ». Pendant les siècles qui ont précédé l'invention de l'électricité, les hommes devaient se contenter de l'utilisation du feu pour produire de la lumière. Ce n'est qu'au cours du XIX^{ème} siècle, avec notamment l'apparition de l'électricité, que des progrès « considérables » furent accomplis. En effet, la première lampe électrique à arc fut inventée en 1812 par Humphry Davy. Ces lampes à arc ont dominé le marché de l'éclairage jusqu'à l'invention de la lampe à incandescence par Thomas Edison en 1879. C'est également au cours de ce siècle, en 1867, que le physicien français Edmond Becquerel a l'idée d'employer la fluorescence pour l'éclairage. Toutes les sources produisant de la lumière artificielle à partir de l'électricité utilisent ainsi ces deux procédés de base : l'incandescence et la luminescence^[2, 5].

Sur la Figure 4 est représentée l'évolution au cours du XX^{ème} siècle de l'efficacité lumineuse des technologies conventionnelles permettant de générer de la lumière blanche^[6]. Les diodes électroluminescentes sont également mentionnées ; cette technologie sera détaillée plus tard dans la suite du manuscrit.

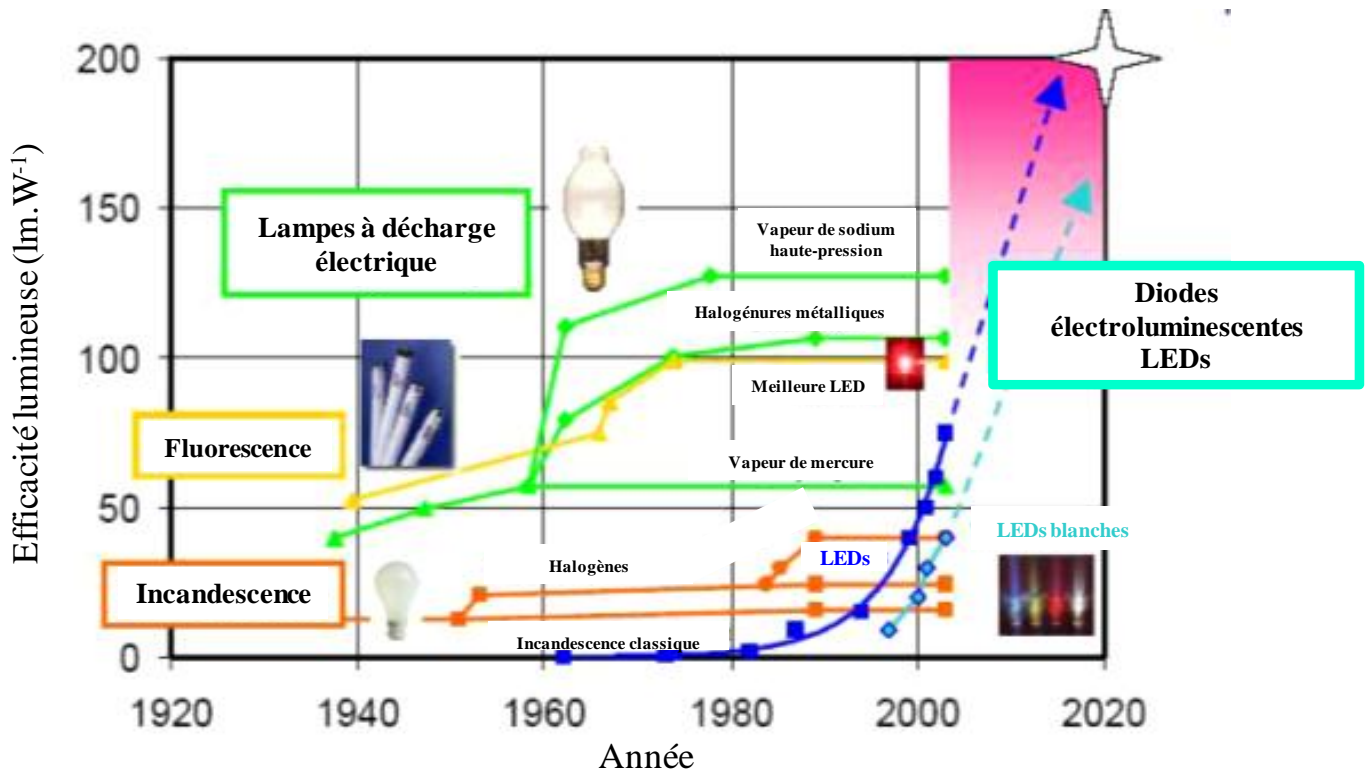


Figure 4 : Evolution de l'efficacité lumineuse des technologies conventionnelles au cours du XX^{ème} siècle

Les technologies disponibles sur le marché (chez les fournisseurs) en janvier 2012 sont les suivantes :

- ✓ Les ampoules classiques à incandescence,
- ✓ Les halogènes,
- ✓ Les lampes basse consommation aussi appelées « fluocompactes » (et tubes fluorescents),
- ✓ Les diodes électroluminescentes.

Aussi, seules ces technologies seront explicitées par la suite.

b. Les lampes à incandescence et halogènes

La lampe à incandescence traditionnelle, inventée en 1879 par Joseph Swan puis améliorée par les travaux de Thomas Edison, produit de la lumière en portant à incandescence un filament de tungstène par le passage d'un courant électrique (effet Joule). Le filament est enveloppé dans une ampoule en verre sous vide pour le protéger et ainsi augmenter sa durée de vie. Certaines ampoules contiennent un gaz inerte (argon, krypton ou xénon) permettant encore d'accroître sa longévité. Un schéma du principe de fonctionnement d'une ampoule à incandescence est présenté à la Figure 5^[7].

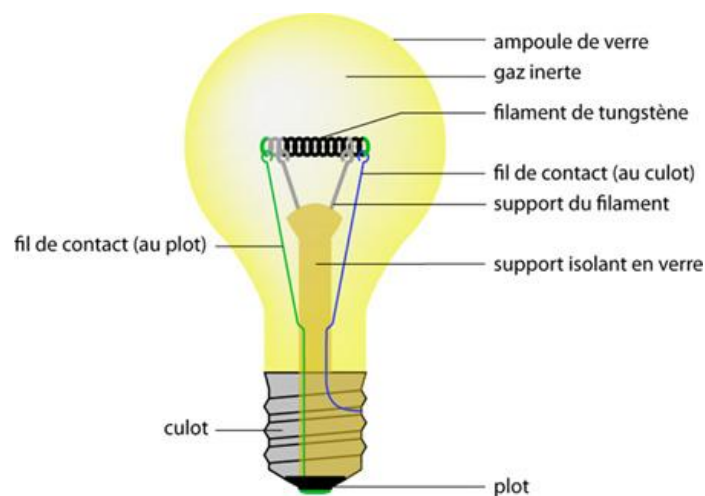


Figure 5 : Schéma de principe d'une ampoule à incandescence

Cette technologie inventée il y a maintenant plus d'un siècle se trouve de nos jours un peu dépassée. Ce dispositif produit une lumière d'excellente qualité avec un IRC proche de 100 mais est très gourmand en énergie. Sa durée de vie est très courte (de l'ordre de 1000 heures) et seulement 5% de l'énergie électrique est convertie en lumière (soit 12 lumens pour une ampoule de 100 watts).

Ce dispositif a été amélioré en remplaçant les gaz inertes par des halogènes : les lampes halogènes sont apparues sur le marché de l'éclairage avec une durée de vie améliorée (~3000 heures). Ces lampes

sont deux fois plus efficaces (20 lm.W^{-1}) que les lampes à incandescence classiques mais sont toujours très énergivores^[7]. Compte tenu de leur facilité d'emploi, de leur faible coût et de leur excellent IRC (proche de 100), ces lampes ont encore un bel avenir notamment chez les particuliers, aussi bien en intérieur qu'en extérieur.

Toutefois, pour palier le gaspillage d'énergie engendré par l'utilisation de ces lampes, de nouvelles technologies sont apparues sur le marché de l'éclairage. Je vais vous présenter plus en détails dans le paragraphe suivant la technologie des lampes fluorescentes qui constituent le type de lampes à décharge le plus répandu.

c. Les lampes fluorescentes

Les lampes fluorescentes compactes (LFC) appelées plus communément « fluocompactes », « basse consommation » ou encore « à économie d'énergie » sont issues d'une amélioration ou miniaturisation des tubes fluorescents dits tubes « néons » par abus de langage. En effet, le gaz contenu dans le verre est composé d'argon et de vapeur de mercure à basse pression. Le fonctionnement de ces lampes est basé sur le principe d'une décharge électrique entre deux électrodes qui, portées à l'incandescence, émettent des électrons. Ces derniers provoquent par leurs chocs l'ionisation de l'atmosphère du tube composée du mélange de gaz argon et vapeur de mercure. Lors du retour à l'état fondamental des atomes de mercure, il y a émission d'un rayonnement ultraviolet (UV) principalement situé à 254 nm. Ce rayonnement UV est ensuite converti en lumière visible grâce à des substances fluorescentes situées sur la paroi interne du tube. C'est le principe de la photoluminescence^[8].

Au commencement de ces lampes, au début des années 1940, la substance fluorescente principalement utilisée était un halophosphate de formulation $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl}) : \text{Sb, Mn}$. Ce composé, émettant à la fois dans le bleu (Sb^{3+}) et dans l'orange (Mn^{2+}), permettait de générer une lumière blanche mais avec des propriétés médiocres : 60 pour l'IRC et 80 lm.W^{-1} pour l'efficacité lumineuse^[9]. L'utilisation de matériaux dopés par des ions de terres rares a révolutionné cette technologie dans les années 1970 avec l'apparition des systèmes dits « trichromatiques ». En effet, les propriétés ont été largement améliorées avec un IRC d'environ 85 et un rendement lumineux de l'ordre de 100 lm.W^{-1} ^[9-10]. Dans ce cas, la couche de substances fluorescentes située sur la paroi interne du tube est constituée de trois composés luminescents émettant l'une des trois couleurs primaires : des composés dopés avec des ions europium trivalent, europium divalent et terbium trivalent émettant respectivement dans le rouge, le bleu et le vert. L'émission simultanée des trois couleurs permettait de produire une lumière proche du blanc idéal^[11-12]. Pour rappel, le blanc de référence est défini par le point de coordonnées (1/3;1/3) dans le diagramme de chromaticité C.I.E. 1931 (cf. Figure 3).

Le Tableau 2 résume l'évolution des différents luminophores rencontrés principalement dans les dispositifs trichromatiques depuis leur création dans les années 1970 à 2005^[11].

	Luminophores		
	Bleu	Vert	Rouge
1974	$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$	$\text{CeMgAl}_{10}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
1990	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ $(\text{Sr,Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$	$(\text{La,Ce})\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$ $\text{CeMgAl}_{10}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ $(\text{Ce,Gd})\text{MgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
2005	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	$(\text{La,Ce})\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Tableau 2 : Luminophores principalement rencontrés dans les lampes trichromatiques (excitation UV)

La Figure 6 présente un schéma du fonctionnement des lampes fluorescentes compactes^[7]. La lumière ultraviolette est convertie en lumière visible grâce à un revêtement fluorescent déposé sur l'intérieur du tube. Dans le cas d'un revêtement « monocouche », il comprend généralement des particules de luminophores, ainsi que des particules d'alumine agissant comme réflecteurs. L'alumine permet un meilleur contrôle du flux lumineux mais aussi une économie en luminophores avec l'utilisation d'une quantité moindre de poudres lumineuses pour atteindre les mêmes propriétés d'émission de lumière^[11].

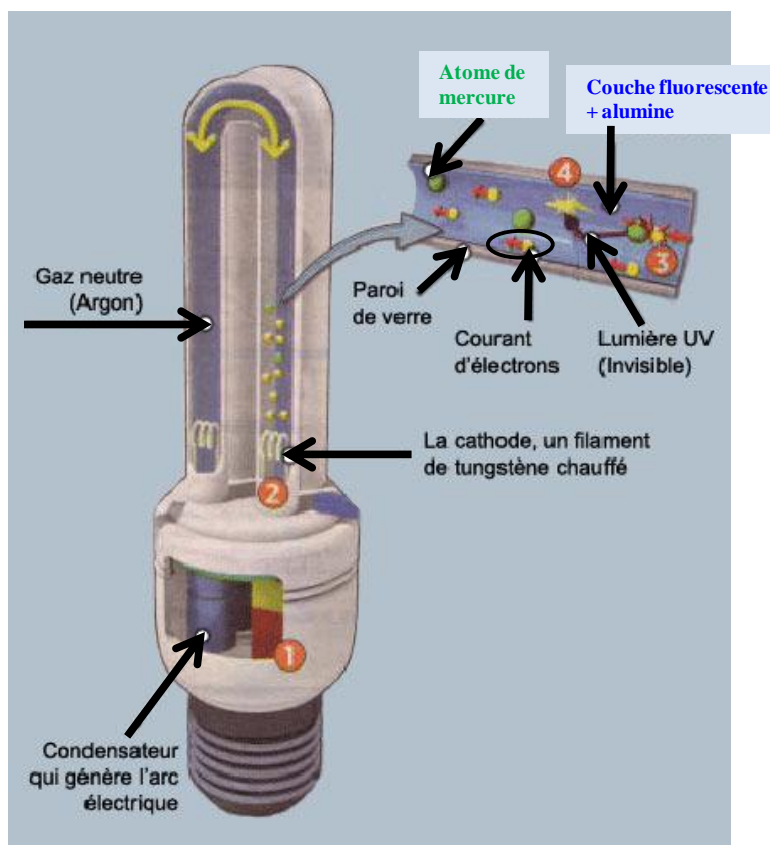


Figure 6 : Schéma du fonctionnement d'une lampe fluorescente compacte

En résumé, ces lampes sont 5 fois moins énergivores que les lampes à incandescence classiques (cf. Tableau 3^[2, 13]) ; elles présentent également l'avantage d'avoir une durée de vie beaucoup plus longue variant de 6000 à 15000 heures en fonction de leur qualité.

Ampoule classique (W)	Lampe basse consommation (W)
40	9
60	11
75	15
100	20

Tableau 3 : Les équivalences en watt entre les ampoules classiques et les lampes basse consommation

Le Tableau 4 rassemble les principales caractéristiques des différentes sources de lumière commercialisées et citées précédemment. En observant les données de ce tableau, les lampes fluocompactes apparaissent clairement comme la famille présentant le meilleur compromis entre IRC, efficacité lumineuse et température de couleur. Offrant de plus un flux lumineux important et ainsi une faible consommation électrique, elles sont très intéressantes du point de vue du coût de revient.

	IRC	T _c (K)	Efficacité (lm.W ⁻¹)	Durée de vie (heures)
Incandescence classique	>95	2400-2700	12	1000
Incandescence halogène	>95	3000-3200	20	3000
Lampe fluorescente	85	3900-4200	100	6000-15000

Tableau 4 : Caractéristiques des principales familles de sources de lumière

Ces lampes présentent cependant quelques inconvénients notamment celui de ne pas atteindre leur intensité lumineuse optimale très rapidement : il leur faut environ 2 minutes pour atteindre 80% de leur intensité. De plus ces lampes fluocompactes nécessitent pour leur fonctionnement une dose très faible de mercure (5 mg autorisés par lampes en 2011). Malheureusement, le mercure est un élément qui est toxique à la fois pour l'Homme et pour l'environnement ce qui pose le problème du traitement de ces lampes en fin de vie. Ainsi, une attention particulière doit être apportée à leur élimination puisqu'en fin de vie ces lampes sont classées « déchets dangereux ». L'impact environnemental lié au mercure mais aussi au problème de consommation électrique va être discuté dans le paragraphe suivant.

d. Sources de lumière, efficacité énergétique et environnement

Le monde actuel évoluant dans le cadre d'une politique de maîtrise de l'énergie et de protection de l'environnement, un grand nombre de dispositions (directives, normes,...) sont mises en place pour diminuer notre impact énergétique et réduire les rejets de déchets dangereux dans la nature. L'éclairage est un des grands thèmes sociétaux sur lequel l'Homme peut agir au quotidien pour maîtriser sa consommation d'énergie.

Actuellement, sur le plan mondial, l'éclairage représente environ 20% de la consommation électrique et engendre chaque année 1900 millions de tonnes de CO₂ soit 4 fois les émissions annuelles de gaz à effet de serre de la France. Sur le plan national, l'éclairage représente environ 10% de la consommation électrique globale des ménages soit ~50 térawatt heures (TWh) en 2010^[14-15]. Ce marché de l'éclairage est un marché de masse à diffusion large (résidentiel, tertiaire, industriel...) en pleine mutation face aux nouvelles contraintes environnementales.

Depuis 1997, la France a ratifié le protocole de Kyoto, traité international visant à la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Ce protocole vise à réduire, entre 2008 et 2012, d'environ 5% par rapport au niveau de 1990 les émissions de six gaz à effet de serre : dioxyde de carbone (CO₂), méthane (CH₄), oxyde nitreux (N₂O), hydrofluorocarbones (HFC), hydrocarbures perfluorés (PFC) et hexafluorure de soufre (SF₆). Dans le cadre de la politique d'efficacité énergétique de l'Union Européenne, qui a pour objectif de réduire de 20 % la consommation d'énergie à l'horizon 2020^[16], d'autres démarches de préservation de l'environnement ont vu le jour comme le Grenelle de l'environnement, les Plans Climat Energie Territoriaux^[17] ou encore le programme européen volontaire GreenLight^[18].

Trop énergivores, l'utilisation des ampoules à incandescence est reconsidérée depuis 2009 pour des raisons énergétiques, écologiques et économiques. Pour rappel, les lampes à incandescence classiques transforment seulement 5% de l'énergie électrique en lumière, ont une durée de vie limitée à environ 1000 heures et consomment environ 5 fois plus d'énergie que les lampes fluorescentes.

La directive 2005/32/CE du parlement européen et du Conseil du 6 juillet 2005 établissant « un cadre pour la fixation d'exigences en matière d'écoconception applicables aux produits consommateurs d'énergie », dite « directive EuP » (Energy using Products), a ainsi établi une liste de mesures visant à réduire les émissions de CO₂ notamment par la promotion d'un éclairage plus performant. Suite à cette directive, le Grenelle de l'environnement a mis en place une convention relative au retrait de la vente des ampoules à incandescence et à la promotion des lampes basse consommation. Cette convention a été signée le 23 octobre 2008 entre le Ministère du Développement Durable et différents acteurs de la

grande distribution et du bricolage^[14]. Elle a fixé un calendrier s'échelonnant du 1^{er} septembre 2009 au 31 décembre 2012 qui prévoit la disparition progressive des ampoules à incandescence (voire halogènes peu performantes). Ce point est résumé dans le Tableau 5.

	Retrait des ampoules domestiques de puissance \geq à X watt
30/06/2009	100
31/12/2009	75
30/06/2010	60
31/08/2011	40
31/12/2012	25

Tableau 5 : Calendrier de suppression progressive des ampoules domestiques

Depuis la directive 98/11/CE de la commission du 27 janvier 1998 portant sur les « modalités d'application de la directive 92/75/CEE du Conseil en ce qui concerne l'indication de la consommation d'énergie des lampes domestiques », l'emballage des ampoules doit afficher une échelle, qui établit une classification de A à G de l'efficacité énergétique de ces dernières. Cette étiquette donne également des indications en termes de durée de vie, flux lumineux ou encore puissance. Elle permet donc d'identifier les ampoules les plus économes. Le Tableau 6 présente l'attribution de la classe en fonction de l'efficacité énergétique^[14] et la Figure 7^[19] présente un exemple d'étiquette énergie.

Classe énergétique	Efficacité	Type de lampe
A	$> 50 \text{ lm.W}^{-1}$	Tube fluorescent et LFC
B	$21 < \text{lm.W}^{-1} < 51$	LFC et halogène performant
C	$16 < \text{lm.W}^{-1} < 20$	Halogène
D	$13 < \text{lm.W}^{-1} < 15$	Halogène peu performant
E	$11 < \text{lm.W}^{-1} < 13$	Incandescence
F	$9 < \text{lm.W}^{-1} < 11$	
G	$< 9 \text{ lm.W}^{-1}$	

Tableau 6 : Les différents types d'ampoules en fonction de leur classe

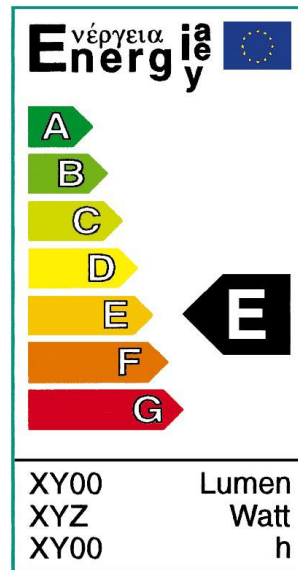


Figure 7 : Etiquette énergie d'une ampoule

Il faut noter que les diodes électroluminescentes, présentées par la suite, n'ont pour l'instant pas d'étiquette énergie.

Le reste du monde suit également cette démarche de retrait du marché des ampoules à incandescence mais avec différentes directives législatives en fonction des regroupements de pays. Le marché de l'éclairage public est un marché à quatre vitesses segmenté dans quatre régions principales : l'Europe ; l'Accord de Libre échange Nord-Américain (NAFTA : North American Free Trade Agreement) constitué des Etats- Unis, du Canada et du Mexique ; l'Asie-Pacifique (APAC : Asia-Pacific) regroupant l'Extrême-Orient, le sous-continent Indien et l'Océanie ; et le reste du monde. Alors que l'Europe prévoit l'exclusion totale des lampes à incandescence pour 2012, cette démarche sera appliquée uniquement en 2014 pour le marché américain et en 2017 pour le marché asiatique^[20].

La Figure 8 résume, de manière simplifiée, les économies d'énergie liées au remplacement des ampoules à incandescence classique^[21]. Elle montre l'intérêt en matière d'économie d'énergie des lampes fluocompactes à basse consommation (N°4 sur la Figure 8) qui contribuent favorablement à la préservation de l'environnement ; toutefois, une nuance doit être apportée car ces dernières contiennent du mercure qui est une substance dangereuse. La technologie la plus intéressante, en termes d'économie d'énergie et d'environnement, est celle des LEDs.

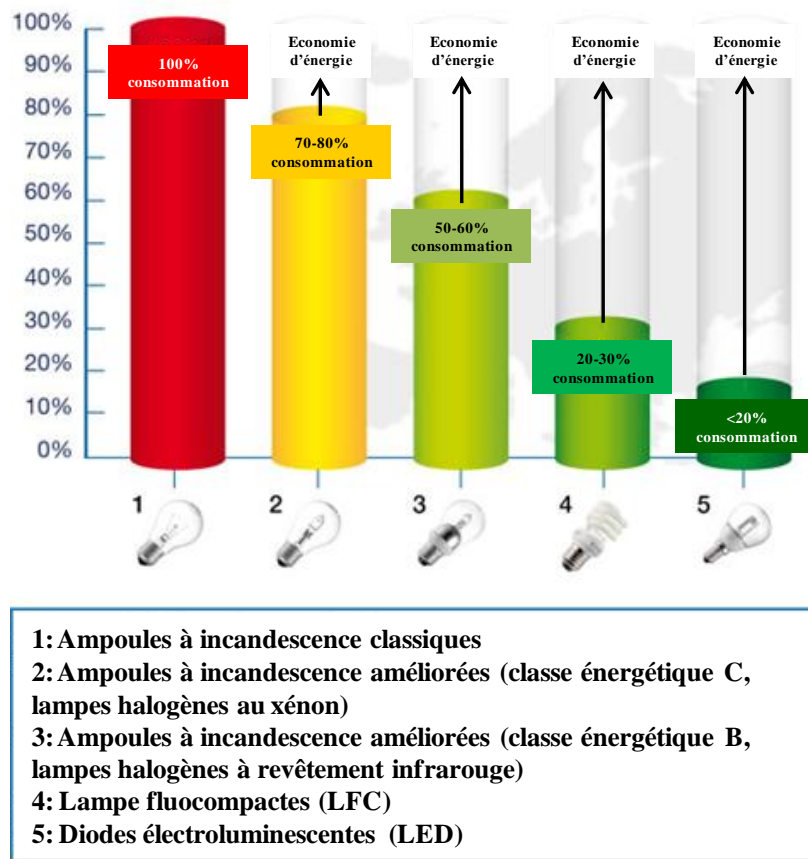


Figure 8 : Economie d'énergie vs consommation énergétique pour les différents types d'ampoules

Nous allons maintenant nous intéresser, dans la suite de ce paragraphe, aux directives concernant l'emploi du mercure.

Le mercure est un élément qui est très toxique à la fois pour l'Homme, les écosystèmes et la nature. La pollution par ce dernier, considérée au départ comme un problème local et aigu est désormais également perçue comme un mal planétaire, diffus et chronique. Cet élément persistant est toxique sous toutes ses formes et pour tous ses états chimiques. Sa forme la plus toxique est le méthylmercure qui s'accumule surtout dans la chaîne alimentaire aquatique. Son utilisation et son élimination sont donc réglementées^[22].

Depuis les années 70, les fabricants de lampes fluorescentes ont réalisé des progrès considérables en diminuant de manière significative (d'au moins 95%) la quantité de mercure. Tandis que les lampes fabriquées au milieu des années 80 contenaient 40 mg de mercure ou plus, de nouvelles lampes fluocompactes avec seulement quelques milligrammes de mercure sont maintenant fabriquées par les industriels^[8]. Les lampes fluocompactes et les tubes fluorescents contiennent aujourd'hui respectivement environ 3 et 7 mg de mercure^[23]. Une lampe basse consommation qui se brise présente

donc peu de danger puisqu'elle ne contient que 0,005% de mercure. Cependant, à grande échelle un risque certain de pollution existe.

Depuis 2003, ces dispositifs d'éclairage sont considérés comme déchets dangereux suite à la directive 2002/96/CE du parlement européen et du conseil relative aux « déchets d'équipements électriques et électroniques » (DEEE). La directive 2002/95/CE, dite RoHS, est quant à elle relative à « la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques » et vise, entre autres, à réduire la teneur en substance dangereuse (dont le mercure) des déchets et à accroître les objectifs de collecte et de recyclage (elle fixait à 5 mg la quantité de mercure à ne pas dépasser dans les lampes fluocompactes). Cette directive RoHS a été revue en juin 2011 : la directive 2011/65/UE réalise une refonte de la précédente et établit de nouvelles limites pour la quantité de mercure. Par exemple, pour une lampe fluocompacte à simple culot à usage général d'éclairage et de puissance inférieure à 30W, la quantité de mercure autorisée (par brûleur) à partir du 1^{er} janvier 2012 passe de 5 à 3,5 mg et au 1^{er} janvier 2013 elle sera limitée à 2,5 mg.

Depuis le 15 novembre 2006, *Récylum*, éco-organisme agréé par les pouvoirs publics, a mis en place une filière de collecte et de traitement des lampes fluorescentes ; celles à basse consommation sont recyclables à 93%. En 2008, cet organisme a traité environ 700 tonnes de lampes basse consommation soit un taux de retour de la part des consommateurs de seulement 18%. Cette faible proportion peut s'expliquer par la durée de vie importante de ces lampes qui ont été mises sur le marché récemment^[23]. Entre 2008 et 2009, le marché de ces lampes a progressé de 40% pour atteindre 74 millions de lampes mises sur le marché en 2009^[24].

Ainsi, compte tenu des préoccupations environnementales grandissantes, le mercure tend dans les années à venir à disparaître complètement de ce type d'applications, aussi convient-il de réfléchir dès à présent à des produits de substitution. Les recherches menées actuellement s'orientent vers des solutions s'appuyant sur des sources d'excitation « propres » ne contenant pas de mercure et sur des matériaux luminescents excitables par ces sources. Parmi les systèmes envisagés, ceux basés sur les diodes électroluminescentes et les plasmas ont plus particulièrement retenu notre attention.

III. L'éclairage à base de diodes électroluminescentes et de source plasma aujourd'hui

Comme nous venons de le voir dans la première partie de ce chapitre, le marché de l'éclairage est en pleine mutation face aux nouvelles contraintes environnementales. Les technologies actuelles sont jugées obsolètes : trop énergivores pour certaines (ampoules à incandescence) et contenant des éléments toxiques pour d'autres (ampoules fluocompactes). Il est donc nécessaire de développer des nouveaux dispositifs d'éclairage éco-énergétiques.

Nous allons, dans la deuxième partie de ce chapitre, dresser un état des lieux sur les deux technologies ayant retenu notre attention :

- Les dispositifs à base de diodes électroluminescentes (LEDs),
- Les systèmes à excitation plasma.

A- Les diodes électroluminescentes (LEDs)

Une diode électroluminescente, abrégée sous le sigle DEL en français (de l'anglais Light-Emitting Diode LED), est un composant opto-électronique capable d'émettre de la lumière lorsqu'il est parcouru par un courant électrique^[2]. Elle produit un rayonnement monochromatique dont la couleur dépend de la nature du semi-conducteur employé pour sa réalisation. Cette technologie, relativement récente, appartient à la famille du Solid State Lighting (SSL) et permet d'envisager des applications relativement variées. Il existe deux grandes familles de diodes : celles que l'on peut qualifier d'« inorganiques » (LEDs) et les diodes organiques (OLEDs pour Organic Light Emitting Diodes). Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons exclusivement aux diodes électroluminescentes inorganiques.

a. D'hier à aujourd'hui^[25]

En 1907, H.J. Round décrit la première émission de lumière par un semi-conducteur : le carborundum, mieux connu aujourd'hui sous le nom de carbure de silicium^[26]. Quelques années plus tard, en 1929, O.V. Losev dépose le premier brevet sur le sujet. Ces découvertes furent oubliées et ce n'est qu'en 1962 que la première LED émettant dans le domaine du rouge ($\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$) est créée par N. Holonyak et S.F. Bevacqua^[27]. Ses performances en termes d'efficacité lumineuse étaient médiocres (de l'ordre de 0.1 lm.W^{-1}). Par conséquent, l'utilisation de ces LEDs fut longtemps cantonnée à des applications signalétiques comme par exemple voyant lumineux dans certains appareils ménagers. Les années 1970 marqueront la naissance des premières LEDs jaune (GaAsP) et verte (GaP)^[11].

Ce n'est que dans les années 1990 qu'apparaîtront les premières LEDs bleues basées sur une jonction InGaN/GaN avec les recherches de S. Nakamura, T. Mukai et M. Senoh de Nichia Chemical Industries [28-30]. Ces LEDs constituent une révolution technologique en termes d'éclairage puisqu'elles ouvrent la voie à la production de lumière blanche par couplage avec un luminophore jaune (principe d'additivité des couleurs). Les LEDs pénètrent ainsi de nouveaux marchés : écrans de téléviseurs, d'ordinateurs et de téléphones portables, automobile, design et décoration... Depuis leur création, les propriétés des LEDs blanches ne cessent de s'améliorer : en 2011, le fabricant américain Cree annonce la fabrication d'une LED blanche (blanc froid, 4700K) avec une efficacité de 231 lm.W^{-1} (sous 350 mA et 25°C) ; soit 2,3 fois plus efficace que les lampes fluocompactes les plus performantes.

b. Contexte et marché actuel

L'évolution rapide et pérenne des LEDs leur ouvre constamment de nouveaux champs d'applications. Nous allons voir dans ce paragraphe le contexte économique et énergétique dans lequel se situe cette technologie : leur évolution, leurs marchés, ...

i. Evolution des LEDs

Le 6 octobre 1999, R. Haitz, F. Kish de Hewlett-Packard/Lumileds et J. Tsao, J. Nelson de Sandia National Laboratories présentent au forum annuel de l'OIDA (Optoelectronics Industry Development Association) un « papier blanc », commandé par le Sénat des Etats-Unis, intitulé « The Case for a National Research Program on Semiconductor Lighting ». Ce document décrit, pour la première fois, les espoirs et le potentiel des LEDs dans l'éclairage général. Ils présentent une loi d'évolution des LEDs, dite « loi de Haitz », basée sur des observations et des prévisions à la vue de l'amélioration constante des LEDs depuis 1968, date de vente de la première LED rouge. Cette loi énonce que, à chaque décennie, le flux lumineux d'une LED sera multiplié par 20 alors que son coût sera divisé par 10. Cela correspond à un doublement du flux lumineux tous les 18 à 24 mois et à une réduction de prix de l'ordre de 25% par an^[1, 31]. En 2010, R. Haitz et J. Tsao commentent ce « papier blanc » qu'ils avaient écrit 10 ans auparavant et font de nouvelles prédictions pour les dix prochaines années^[32]. Cette publication présente la « nouvelle » loi de Haitz (cf. Figure 9) et montre deux ensembles de données. Le premier ensemble correspond au flux lumineux par LED qui décrit le plus haut flux lumineux de LEDs émettant dans le rouge ou dans le blanc froid disponible sur le marché. Le deuxième ensemble de données correspond au prix par lumen ($\text{\$.lm}^{-1}$) de ces mêmes LEDs. Il faut noter que les courbes de tendance sont uniquement basées sur les données de LEDs rouges et que les données correspondant aux LEDs blanches sont simplement superposées sur ces courbes.

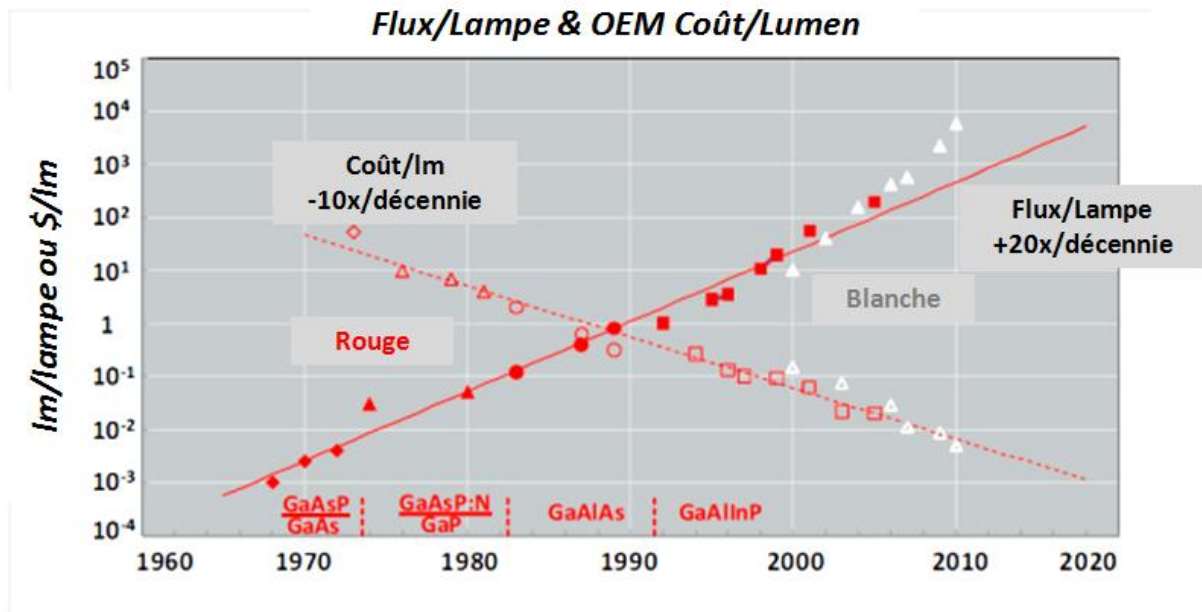


Figure 9 : Evolution conjointe des performances et des coûts des LEDs selon la loi de Haitz (OEM = Original Equipment Manufacturer)

Il est important de remarquer que bien que les LEDs blanches présentaient un petit peu de « retard » en 2000, elles dépassèrent très rapidement les estimations prévues par la loi de Haitz. En 2010, les LEDs blanches présentent un flux lumineux 20 fois plus élevé que celui prévu par le scénario.

Cette formidable évolution est également décrite par des feuilles de route dont la plus connue est celle de l'OIDA (Optoelectronics Industry Development Association) publiée pour la première fois en 2002. Le Tableau 7 montre cette feuille de route qui caractérise l'évolution du marché des LEDs et dresse également une comparaison avec les sources de lumière traditionnelles^[33].

Technologie	LED (2002)	LED (2007)	LED (2012)	LED (2020)	Lampe à incandescence	Lampe fluorescente
Efficacité lumineuse (lm.W ⁻¹)	25	75	150	200	16	85
Durée de vie (kh)	20	>20	>100	>100	1	10
Flux (lm/lampe)	25	200	1000	1500	1200	3400
Puissance d'entrée (W/lampe)	1	2.7	6.7	7.5	75	40
Coût des lumens (\$ USD/klm)	200	20	<5	<2	0.4	1.5
Coût d'une lampe (\$ USD/lampe)	5	4	<5	<3	0.5	5
IRC	75	80	>80	>80	95	75

Tableau 7 : Feuille de route de l'OIDA - le marché de l'éclairage

Cependant, cette feuille de route présente les évolutions des LEDs mais seulement en termes de diode seule et non en termes de lampe à LEDs. La Figure 10 présente une autre feuille de route de l'OIDA

permettant de prendre conscience des différences en termes d'efficacité lumineuse entre diode seule et lampe à LEDs^[34].

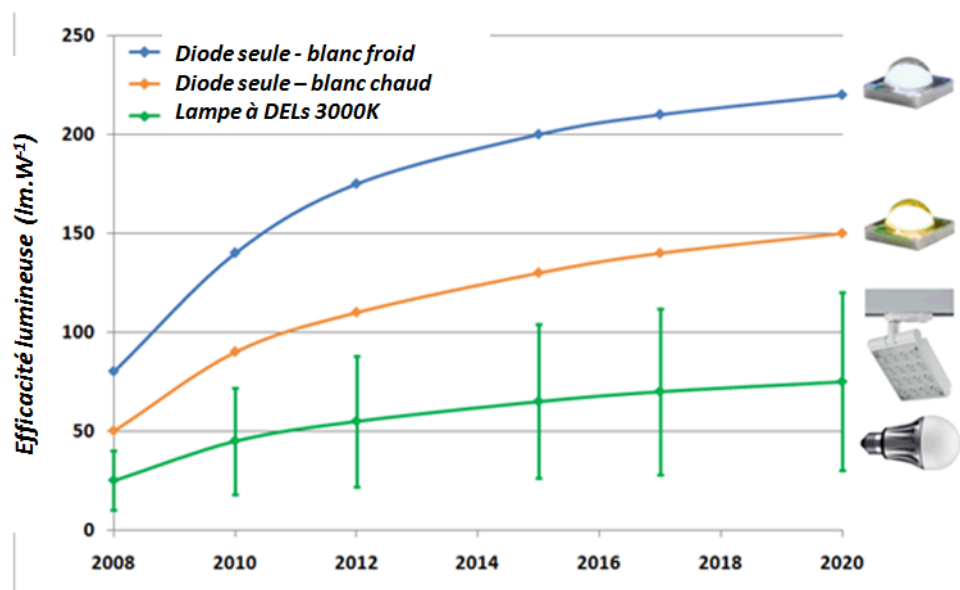


Figure 10 : Feuille de route de l'OIDA - efficacité lumineuse : diode seule et lampe à LEDs

Ainsi, si une diode seule affiche un rendement énergétique très bon ($>110 \text{ lm.W}^{-1}$), celui d'une lampe à LED, utilisant cette diode, n'est seulement que de l'ordre de 50 lm.W^{-1} . Cette baisse de rendement est notamment liée à la chaleur produite par les diodes accolées dans la lampe. Les lampes à LEDs mises sur le marché ont donc en moyenne une efficacité énergétique moins bonne que celle des lampes fluocompactes (50 lm.W^{-1} contre 85 lm.W^{-1}) mais meilleure que celles des lampes à incandescence traditionnelles à filament (16 lm.W^{-1}). Toutefois, les évolutions technologiques attendues pour les lampes à LEDs laissent entrevoir, à l'horizon 2015, de meilleurs rendements.

Ainsi, cette technologie se place concrètement en tant qu'alternative « verte » répondant aux exigences environnementales (technologie sans mercure) et énergétiques (réduction de la consommation d'énergie) actuelles. Cette réflexion apparaît sur la Figure 11 qui présente la pénétration sur le marché de l'éclairage des technologies LEDs à l'horizon 2020^[35]. Sur cette figure sont qualifiées de technologies « vertes » celles permettant de réaliser une économie d'énergie d'au moins 20% (technologies fluorescentes) par rapport à celles dites « non-vertes » (ampoule à incandescence par exemple).

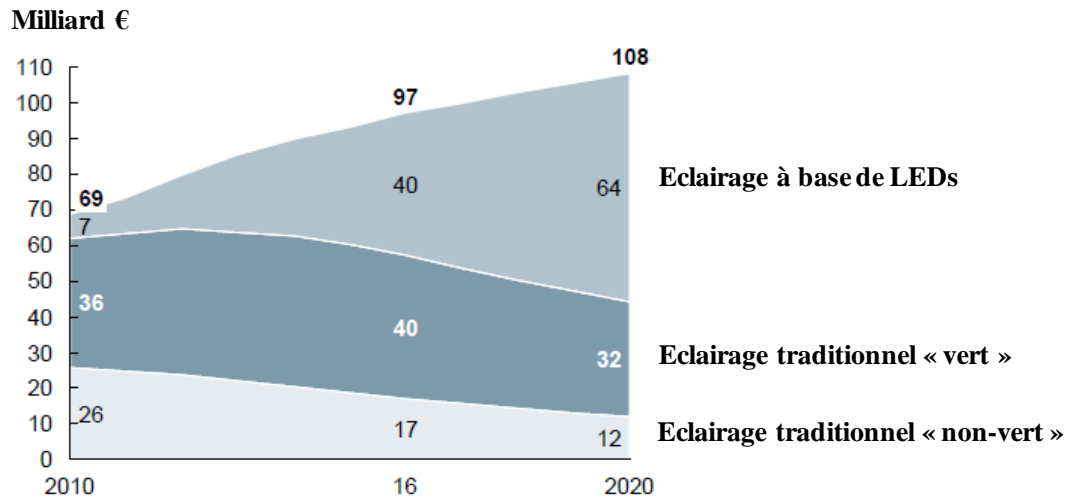


Figure 11 : Evolution du marché global de l'éclairage (en milliards d'euros)

On se rend compte que jusqu'en 2016, les technologies dites « vertes » jouent un rôle significatif sur le marché de l'éclairage jusqu'à une nette transition à partir de 2016 où ce sont les LEDs qui gouverneront ce secteur d'activité.

ii. Marché actuel des LEDs

Au fur et à mesure que les performances des LEDs progressent, elles pénètrent petit à petit de nouveaux marchés. Si dans les années 1970, elles étaient uniquement utilisées pour des applications signalétiques, elles connaissent un essor considérable depuis 1990 notamment grâce à leur pénétration dans une application à fort flux : l'éclairage^[31]. L'éclairage, les téléphones mobiles, la signalisation, les écrans de télévision (rétro-éclairage) ou encore l'automobile représentent la majeure partie des segments du marché des LEDs. La Figure 12 indique la répartition du marché en 2010 selon les secteurs d'activités^[36].

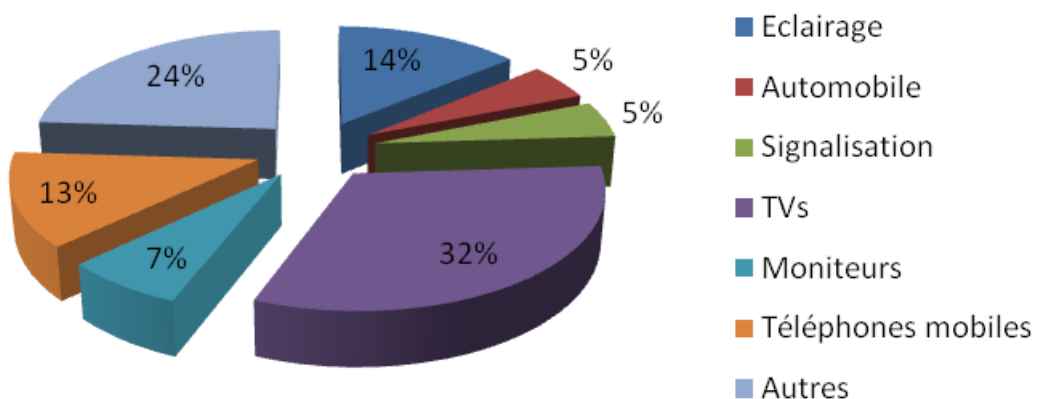


Figure 12 : Répartition du marché des LEDs en fonction des secteurs d'activités pour 2010

Alors que les principaux vecteurs de croissance de cette technologie ont été les rétro-éclairages des écrans de télévisions et le secteur de l'automobile, on constate qu'aujourd'hui les principales applications des LEDs sont les applications nomades : ordinateurs portables, téléphones mobiles, ... Cependant la volonté mondiale actuelle de réduire les consommations énergétiques présage un décollage rapide des LEDs dans le secteur de l'éclairage.

La Figure 13^[6, 25, 37] illustre ces évolutions et montre que l'éclairage est le secteur présentant le plus de potentiel d'évolution. En 2012, le marché global des LEDs a dépassé les 12,5 milliards de dollars (USD) et frôlera les 30 milliards de dollars d'ici 2020.

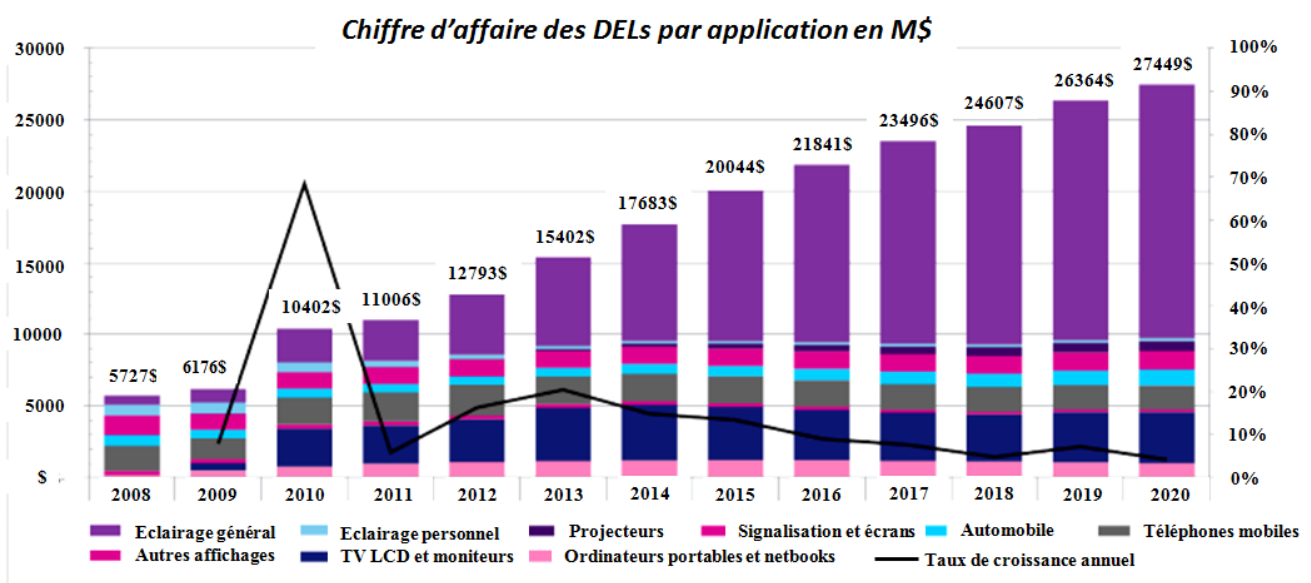


Figure 13 : Evolution du marché des LEDs par secteur d'application

Pour toutes ces applications, les technologies de LEDs à base de nitrure de gallium (GaN) sont prépondérantes. C'est ce semi-conducteur qui est le plus utilisé dans les secteurs d'activité qui dominent actuellement le marché soit 81% du marché mondial des LEDs. La Figure 14 illustre l'évolution du marché des LEDs les plus couramment utilisées à savoir celles à base de GaN, AlInGaP ou GaAs/GaP^[36].

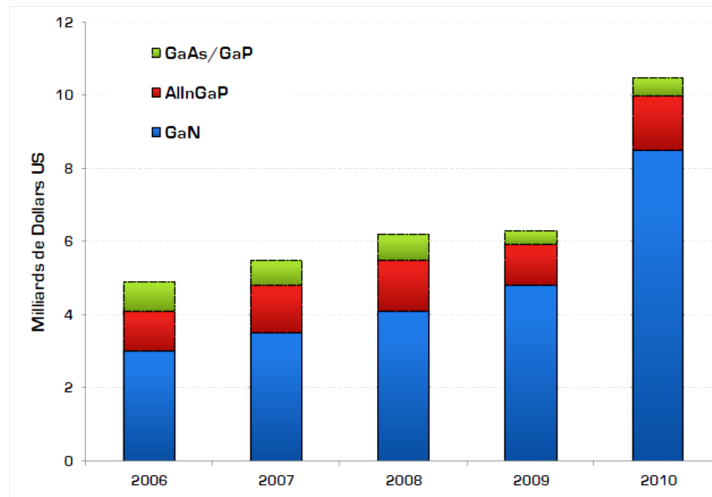


Figure 14 : Evolution du marché des LEDs en fonction du semi-conducteur utilisé entre 2006 et 2010

c. La technologie

i. Principe de fonctionnement

L'élément de base permettant le fonctionnement d'une LED est une puce semi-conductrice. Cette dernière présente deux régions de conductivités différentes : une région de type n avec un excès d'électrons et une région de type p constituée d'un excès de trous (équivalent à un déficit d'électrons). La superposition d'une région de type n et d'une de type p s'appelle une jonction pn . Une injection de courant va permettre le déplacement des porteurs de charges qui vont se recombiner dans une région dite active localisée entre les couches p et n . C'est cette recombinaison radiative des porteurs de charges qui va donner lieu à l'émission de photons dont la nature dépend des caractéristiques des matériaux constituant la jonction pn . Il existe deux types de jonction pn : les homojonctions, pour lesquelles les deux régions de type p et n sont constituées du même semi-conducteur et les hétérojonctions, où la jonction est constituée de deux (ou plusieurs) semi-conducteurs de compositions chimiques différentes. Le schéma simplifié du fonctionnement d'une homojonction à base du semi-conducteur GaN (nitrure de gallium) est présenté à la Figure 15^[1, 25, 38].

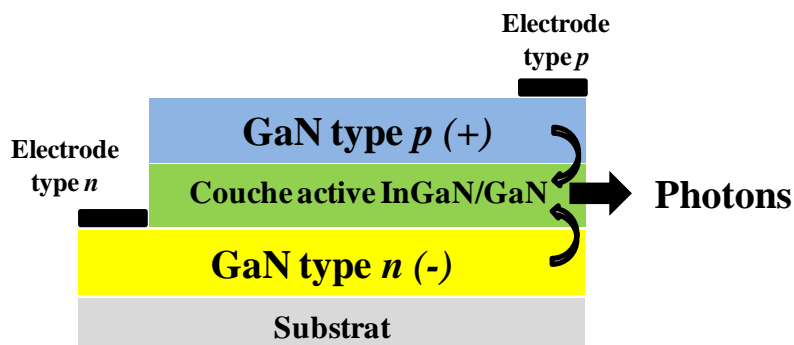


Figure 15 : Schéma de principe d'une homojonction pn à base du semi-conducteur GaN

Cette technologie, se situant à la croisée du monde de l'optique et de celui de l'électronique, ne peut pas être considérée comme les autres sources d'éclairage conventionnelles.

ii. « Design » d'une LED : architecture et couleur

D'une manière générale, une LED est constituée d'une puce semi-conductrice qui va émettre des photons (cf. paragraphe précédent) et d'un boîtier (le plus souvent en résine époxy) qui va permettre de protéger l'assemblage mais aussi de contrôler l'extraction de la lumière émise^[1, 39]. Les poudres de luminophores servant à la conversion des photons émis par la puce sont compactées puis déposées sur cette dernière pour être ensuite recouvertes de résine époxy.

Suivant leur puissance électrique, les LEDs ne présenteront pas la même architecture. On distingue les LEDs dites « classiques » et celles dites « de puissance » : la limite correspond à une puissance de 1 Watt^[1, 40].

Les LEDs classiques, également appelées « LEDs type 5mm » en raison du diamètre du dôme en résine époxy, présente l'architecture présentée à la Figure 16^[41]. Leur utilisation se limite à la signalétique (par exemple voyants lumineux des appareils électroménagers).

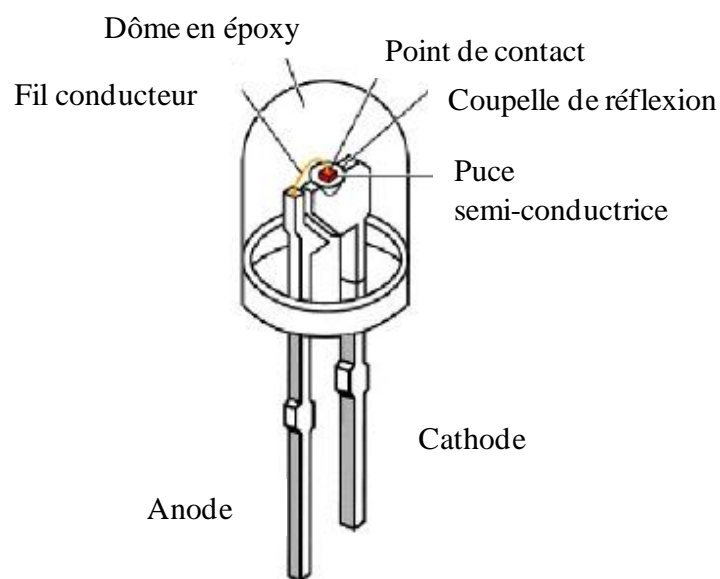


Figure 16 : Schéma de principe d'une LED type 5mm

Une LED de puissance présente globalement le même assemblage mais avec une pièce supplémentaire qui permet l'évacuation de la chaleur générée au niveau de la puce semi-conductrice : le pad thermique^[1]. Cette architecture, présentée à la Figure 17 sur l'exemple d'une LED Osram Golden DRAGON Plus®, leur permet de supporter plus de courant^[42]. Dans ce cas, la dissipation thermique se fait sous le composant contrairement aux LEDs classiques où elle se fait par l'anode.



Figure 17 : Schéma de principe d'une LED de puissance Osram Golden DRAGON Plus®

Ce sont ces LEDs de puissance dont nous parlerons dans la suite du manuscrit et qui sont utilisées pour des applications dans l'éclairage.

Les LEDs peuvent également être classées en termes de spectre lumineux. Dans ce cas, on distingue les LEDs de couleur qui présentent un spectre de couleur quasiment monochromatique alors que les LEDs blanches présentent un spectre constitué de plusieurs longueurs d'onde correspondant à l'association de la LED avec des luminophores. La Figure 18 présente les spectres d'émission caractéristiques de ces deux types de LEDs^[25].

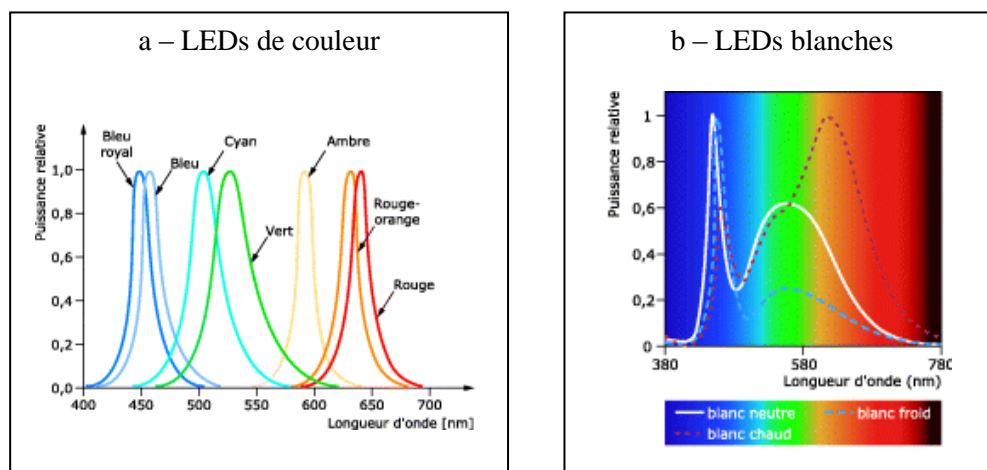


Figure 18 : Spectres caractéristiques de LEDs de couleur et de LEDs blanches

Actuellement, les technologies utilisées pour les LEDs permettent de couvrir la bande de longueur d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge (de 400 à 700 nm). Les LEDs émettant dans l'infrarouge

($\lambda > 700$ nm), le plus souvent à base de AlGaAs, GaAs ou InGaAsP, trouvent leurs applications essentiellement comme capteurs de gaz pour la surveillance de la pollution, dans le contrôle des processus industriels, la spectroscopie ou plus récemment dans le domaine militaire^[43-44].

La Figure 19 représente les LEDs « visibles » disponibles chez OSRAM en 2011^[45] avec les semi-conducteurs utilisés dans chaque cas.

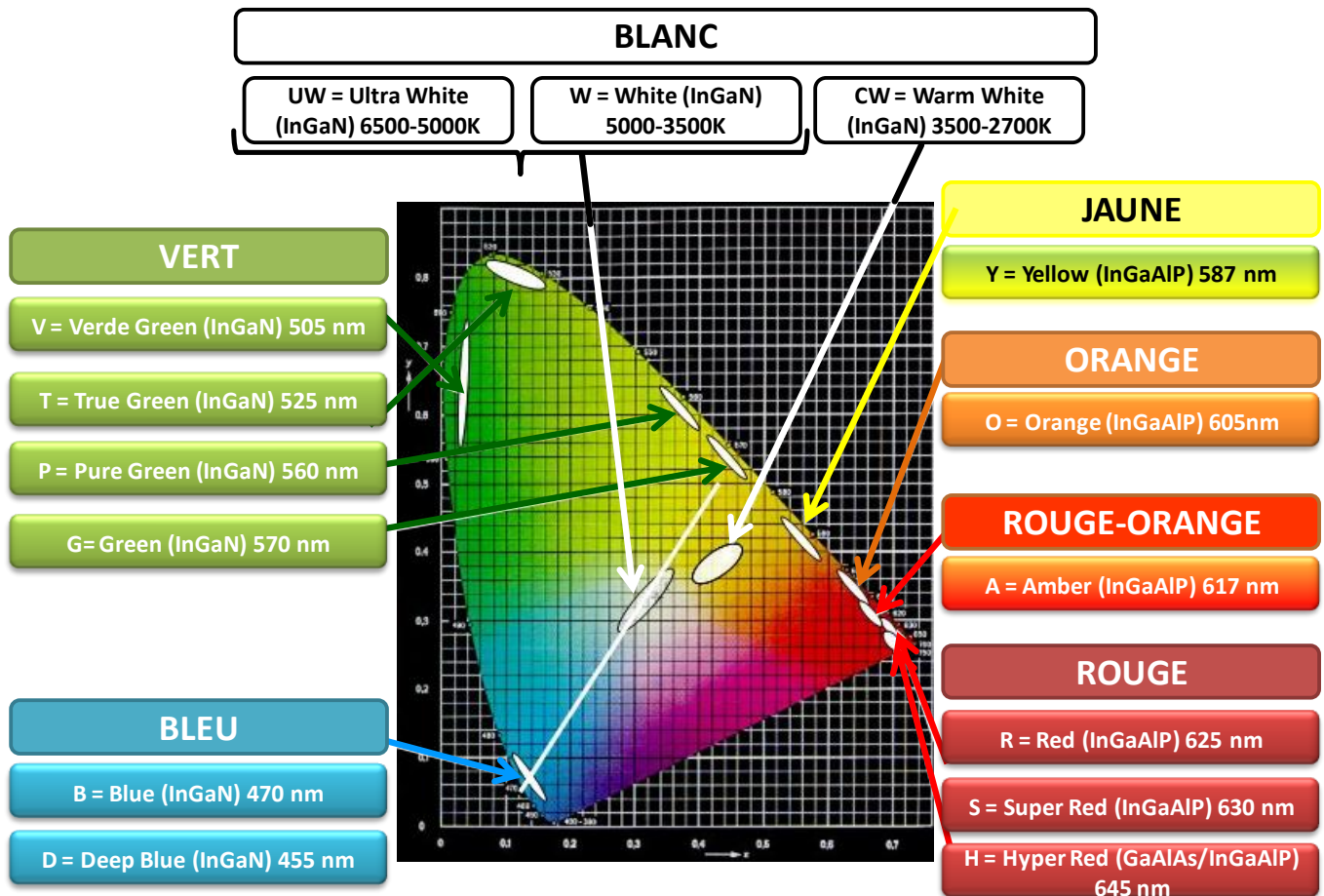


Figure 19 : Longueurs d'onde, coordonnées chromatiques, semi-conducteurs et palette de couleur

L'association de plusieurs de ces LEDs de couleur peut permettre de générer de la lumière blanche. En effet, l'obtention de lumière blanche, se rapprochant le plus possible de celle émise par le soleil (IRC le plus proche de 100 et température de couleur de l'ordre de 4000K), à partir de LEDs peut se faire de différentes manières que nous allons détailler par la suite. D'une manière générale, l'obtention d'une telle lumière est basée sur la synthèse additive des couleurs : l'association de trois couleurs primaires (bleu, vert et rouge) ou encore l'association de couleurs primaires avec des couleurs secondaires (jaune, cyan et magenta) permet l'obtention de la couleur blanche^[46]. Cette synthèse additive est le principe que nous avons déjà rencontré dans les lampes fluorescentes (cf. II. B-c page 33).

La méthode dite RGB (Red-Green-Blue), peu complexe d'un point de vue technologique, consiste à coupler trois LEDs de couleur : une rouge, une bleue et une verte. Le spectre d'émission global, présenté à la Figure 20, s'étend sur l'ensemble du domaine du visible ce qui montre que la couleur produite est proche du blanc^[47].

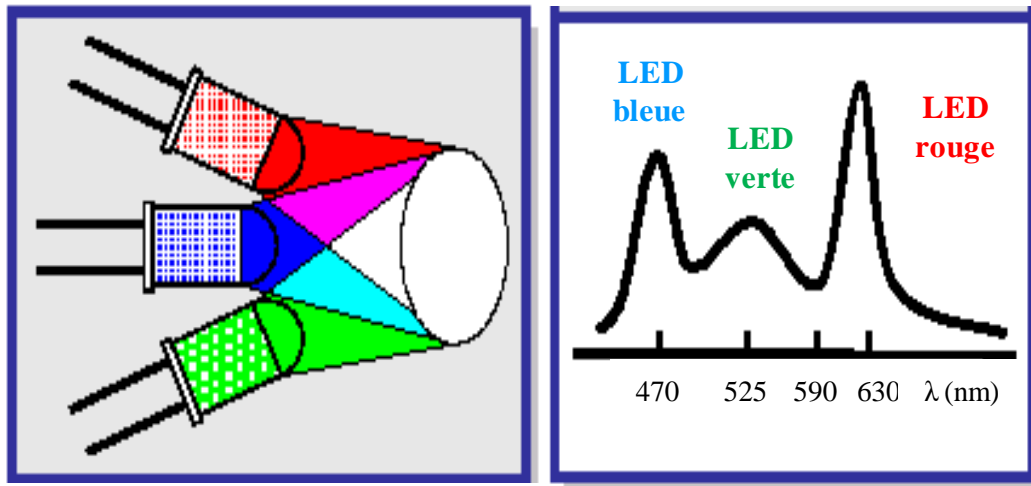


Figure 20 : Schématisation de la méthode RGB pour l'obtention de lumière blanche

Il est également possible d'envisager de créer de la lumière blanche à partir d'une multitude de LEDs de couleur permettant ainsi d'améliorer l'homogénéité spectrale de la source.

Toutefois, même si cette solution offre une large polyvalence dans l'obtention de la couleur désirée et permet d'obtenir des systèmes avec un rendement lumineux important et un bon IRC, elle présente de nombreux inconvénients. En particulier, les LEDs utilisées dans ces dispositifs ne présentent pas toutes le même comportement. Par exemple, sous l'effet d'un gradient de température lié aux conditions d'utilisation, les LEDs ne réagissent pas de la même manière modifiant ainsi la température de couleur déterminée au départ. Les LEDs utilisées présentent aussi des tensions directes d'alimentation qui sont fonction des semi-conducteurs employés et de leur degré de dopage. De plus, ces dispositifs présentent une lumière dont la perception de couleur varie selon l'angle de vision.

Finalement, même si cette méthode RGB présente l'avantage de pouvoir obtenir une couleur blanche avec une température de couleur très précise à un instant t , celle-ci évolue avec le temps de fonctionnement ce qui devient rapidement problématique. De plus, cette méthode s'avère coûteuse en raison de l'utilisation de plusieurs LEDs^[33].

Par conséquent, d'autres solutions ont été mises en place notamment celles consistant à coupler une LED unique avec un ou plusieurs luminophores.

La solution la plus communément rencontrée consiste à coupler une LED bleue à base de GaN avec un luminophore jaune (associé le plus souvent à d'autres luminophores permettant ainsi une correction de couleur vers le rouge, comme nous le verrons dans la suite du manuscrit). Plus récemment, un autre type d'association a vu le jour consistant en l'association d'une LED émettant dans l'ultraviolet avec plusieurs luminophores. Cette association est un modèle très prometteur car plus polyvalent. En théorie, le mélange de différents luminophores en proportions maîtrisées, doit permettre d'accéder à une lumière blanche offrant une température de couleur contrôlée et un IRC au moins égal à 90, qui n'est pas actuellement atteint par l'association LED bleue/luminophores.

Dressons, avant de poursuivre, un bilan des différentes possibilités d'obtention de lumière blanche à partir de LEDs : il existe une « infinité » de combinaisons possibles. La Figure 21 résume très simplement quelques une de ces combinaisons^[41].

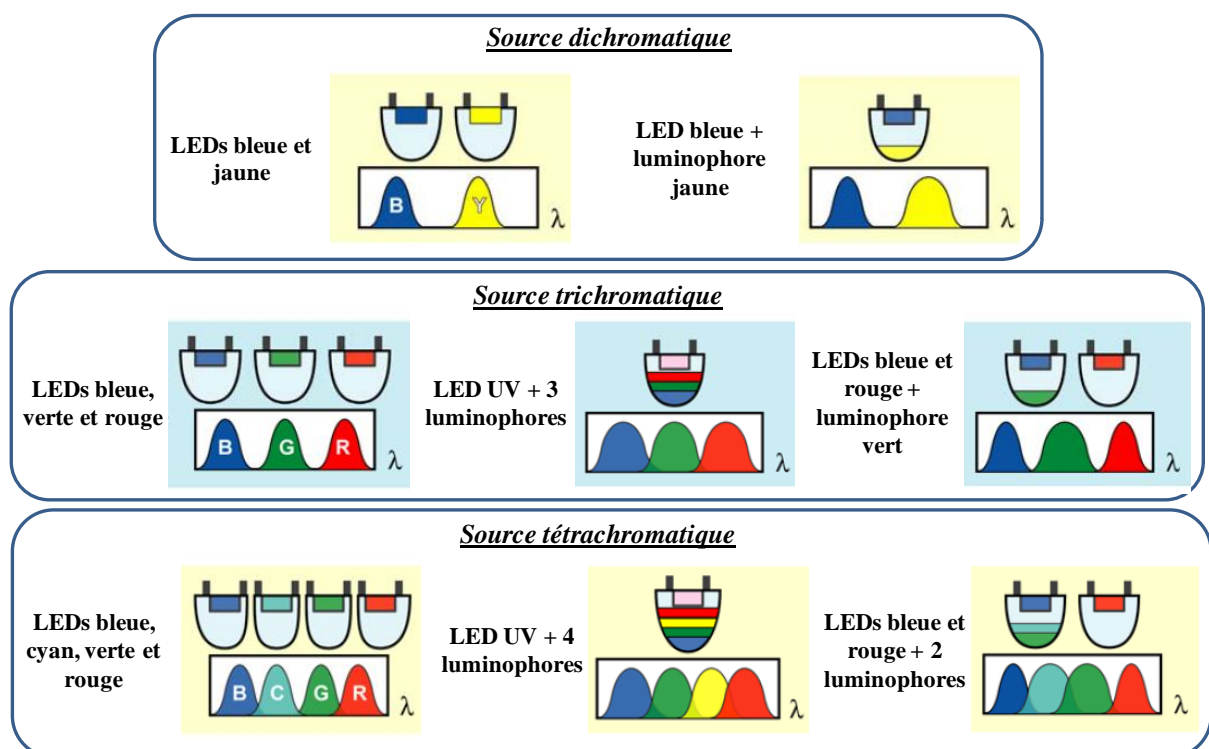


Figure 21 : Combinaisons possibles pour l'obtention de lumière blanche à partir de LEDs

Deux autres technologies, représentant aussi des solutions novatrices pour émettre de la lumière blanche à partir de LEDs, doivent ici être mentionnées: les quantum dots dont l'étude est au stade laboratoire pour des raisons de stabilité et de toxicité notamment, et les OLEDs qui sont plutôt destinées à un éclairage d'ambiance et non de puissance.

Les quantum dots sont des particules nanométriques à base de semi-conducteurs qui émettent de la lumière dont la longueur d'onde et donc la couleur dépend de leurs tailles ^[48]. Ils sont connus pour leur propriété de luminescence à haut rendement quantique, notamment les compositions à base de CdSe. Malheureusement, le cadmium est un produit toxique prohibé pour les applications grand public. Aussi les chercheurs se sont orientés vers le développement de semi-conducteurs luminescents sans cadmium donnant de hauts rendements de conversion. Aujourd'hui, on trouve des matériaux capables d'émettre par photo-conversion dans une large gamme de longueurs d'onde de 500 à 700 nm. Ils absorbent le bleu émis par les LEDs à 460 nm et émettent en bande étroite des longueurs d'onde visibles qui dépendent de leur composition. Même si les avancées scientifiques sur les quantum dots sont très prometteuses, un problème (autre que le prix) reste à résoudre : le vieillissement de ces matériaux en fonctionnement. Aussi les recherches et les avancées sur la technologie les utilisant sont bien moins matures que ne l'est la technologie LEDs/luminophore(s).

Les OLEDs ^[2, 49-50], quant à elles, fonctionnent sur le même principe que les LEDs, sauf que ces dernières sont constituées de matériaux minéraux alors que les OLEDs sont conçues à partir de matériaux organiques. Il convient de souligner que leurs applications sont très différentes en raison principalement de leur émission. La LED est une source ponctuelle où la lumière est émise dans la direction normale au plan de la puce semi conductrice alors qu'une OLED est une source que l'on peut qualifier d'étendue. Cette nouvelle technologie convient particulièrement à la décoration, l'architecture d'intérieur et l'affichage. Reste que les OLEDs ne sont pas encore suffisamment abouties pour être commercialisées en masse, l'un de leur principal problème étant leur courte durée de vie, ne dépassant pas les 15000 heures. De plus, elles sont très fragiles, ne supportent pas une grande dose de courant et sont sensibles à l'humidité. Pour l'éclairage, il faut beaucoup d'intensité et cette technologie ne permet pas actuellement de conjuguer rendement, intensité et fiabilité. La maturité des OLEDs est en retard de quelques années sur les LEDs mais elles constituent une technologie très prometteuse pour l'avenir, qui pourrait révolutionner l'éclairage plus encore que les LEDs...

Parallèlement aux systèmes à base de LEDs, une autre solution de substitution aux technologies actuelles d'éclairage a retenu également notre attention : les systèmes à excitation plasma. Cette technologie va être détaillée dans le paragraphe suivant.

B- Les systèmes à excitation plasma

Que ce soit pour les domaines de l'éclairage ou de la visualisation, la technologie plasma laisse entrevoir des avancées significatives pour la réalisation de dispositifs modernes et sans danger pour l'environnement.

a- Le plasma Néon-Xénon

Cette solution s'appuie sur le même principe que les lampes à décharge : un mélange de gaz rares « remplace » le mélange gaz neutre+vapeur de mercure que l'on rencontre dans les systèmes fluorescents. Le mélange de gaz rares utilisé dans le cas de l'éclairage est un mélange Néon-Xénon. Suite à une décharge électrique, ce mélange est ionisé entraînant la formation d'un plasma dont l'émission caractéristique est présentée à la Figure 22.

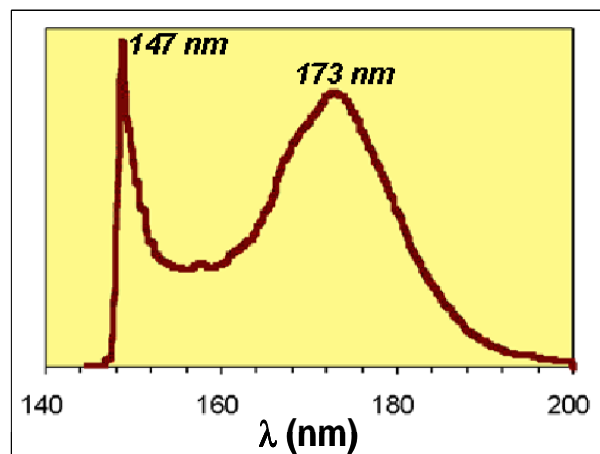


Figure 22 : Spectre d'émission caractéristique d'un plasma Ne-Xe

Ce plasma se caractérise par une émission localisée dans l'Ultra Violet du Vide (VUV) avec une raie fine à 147 nm correspondant au retour vers l'état fondamental (1S) de l'atome de xénon porté dans son état excité 3P_1 et d'une large bande centrée à 173 nm correspondant à la désexcitation radiative de l'excimère Xe_2^* . L'intensité relative de ces deux raies varie en fonction de la pression appliquée et de la composition du mélange gazeux [5, 9, 11, 51].

Ce rayonnement doit ensuite être transformé en lumière visible par le biais de luminophores judicieusement choisis, comme dans une lampe fluorescente ordinaire. Ces luminophores doivent être capables de convertir le rayonnement VUV incident en une émission lumineuse de la couleur désirée.

Cette technologie plasma, respectueuse de l'environnement, a ainsi naturellement trouvé sa place en tant que nouvelle technologie pour l'éclairage mais est également utilisée dans la visualisation avec les écrans à plasma.

b- Un dispositif d'éclairage à excitation plasma : le Planon®

En 1998, l'industriel Osram développe une lampe sans mercure nommée Planon®. Cette lampe a l'allure d'une dalle de carrelage comme le montre la Figure 23. Son principe de fonctionnement est illustré à la Figure 24: la source d'excitation est un plasma généré par une décharge diélectrique dans une atmosphère de xénon. Contrairement au plasma évoqué précédemment pour lequel le spectre d'émission présente deux signaux à 147 et 173 nm, celui du Planon® est principalement constitué de dimères (ou excimères) ; son rayonnement est uniquement localisé autour de 173 nm^[11, 52].

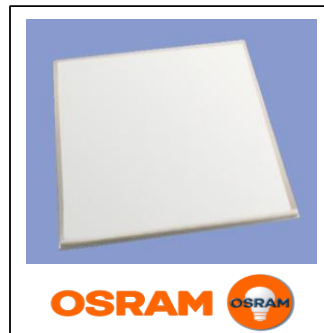


Figure 23 : Photo de la lampe plane commercialisée par Osram sous le nom de Planon®

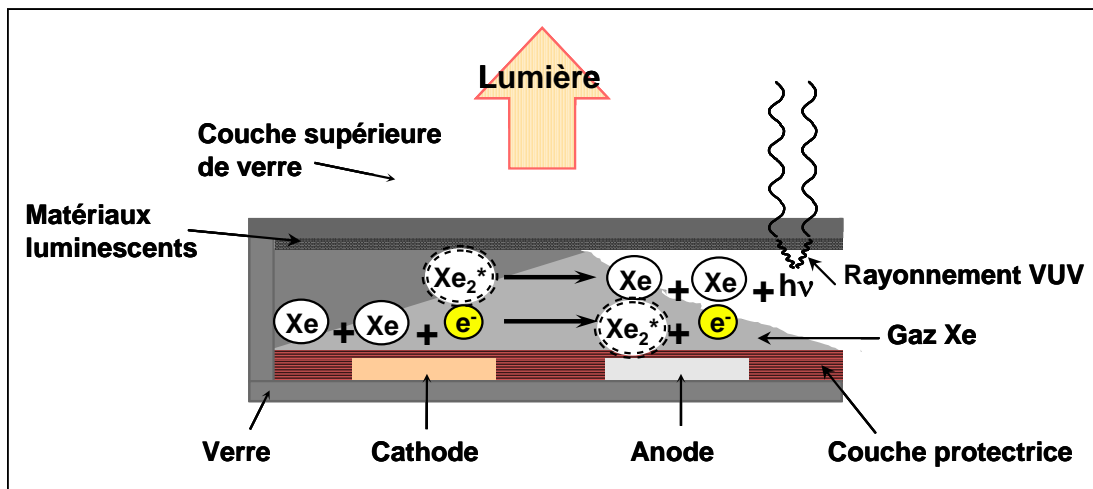


Figure 24 : Principe de fonctionnement de la lampe plane Planon®

Les électrodes de ces lampes ont une durée de vie bien supérieure à celle des lampes fluorescentes classiques, jusqu'à 100000 heures. La technologie employée permet de garantir une homogénéité et une constance de l'intensité lumineuse sur toute la surface et sur une plage de températures allant de -10°C à +50°C. Enfin, dès l'allumage, cette lampe fournit instantanément un flux lumineux de 100% ce qui n'est pas le cas des lampes fluorescentes^[52].

Toutefois, ces nouveaux systèmes d'« éclairage » sans mercure se limite pour l'instant à des aspects plutôt liés à l'affichage (affichage industriel, l'affichage médical, le rétro-éclairage d'écrans à cristaux liquides (LCD) ou encore l'éclairage d'ambiance^[52]).

Les luminophores utilisés dans ce type d'équipement sont^[11] :

- Pour le rouge : $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$;
- Pour le vert : $LaPO_4:Tb^{3+}$ / $(Y,Gd)BO_3:Tb^{3+}$;
- Pour le bleu : $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$.

Ces matériaux luminescents sont sujets à un vieillissement prématuré, en particulier le bleu ^[53-55]. Il est donc nécessaire d'élaborer des luminophores mieux adaptés à ce type de décharge, capables de convertir les radiations VUV en lumière visible et utilisables pour l'éclairage au quotidien, ou d'améliorer les luminophores existants en développant par exemple de nouveaux protocoles de synthèse.

C'est ainsi que, dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons choisi de travailler sur le luminophore bleu, $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$, synthétisé par une voie de synthèse non conventionnelle (détaillée dans la suite du manuscrit) dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques du matériau et ainsi ses propriétés de stabilité.

Ajoutons également, avant de poursuivre, que le secteur de la visualisation est étroitement lié à celui de l'éclairage dans le cas de ce mode d'excitation plasma. En effet, les écrans à plasma (Plasma Display Panels ou PDP en anglais) sont des dispositifs de visualisation récents (inventés dans les années 1960) qui utilisent comme source d'excitation un rayonnement localisé dans le VUV obtenu par une décharge dans un mélange de gaz Néon-Xénon. Ces écrans fonctionnent globalement suivant le même principe que la lampe Planon® présentée dans ce paragraphe. Cette technologie est prometteuse puisqu'elle permet la fabrication d'écrans plats de grandes dimensions.

Nous venons de voir qu'il existe de nombreuses possibilités permettant d'obtenir de la lumière blanche à partir de LEDs ou de source à excitation plasma. Dans les parties suivantes nous allons présenter de manière détaillée un état de l'art sur les deux méthodes d'association LED/luminophores ayant retenu notre attention.

IV. L'association LED bleue / luminophores : le projet « *Luminosurf* »

Dans cette partie de mon mémoire, nous allons nous intéresser exclusivement à l'association d'une LED bleue émettant à 460 nm avec un luminophore jaune (la matrice $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$) et d'autres matrices luminescentes, ces dernières permettant d'accroître les performances optiques du dispositif global.

A- Description du projet « *Luminosurf* » (2009-2011)^[56]

Ce projet labellisé par le pôle de compétitivité Axelera et financé par un Fond Unique Interministériel (fond de soutien aux projets de R&D des pôles de compétitivité) visait à étudier l'« *Apport des nanomatériaux dans l'éclairage et les surfaces innovantes dans l'habitat et l'habitable* » par un consortium entre différents partenaires (présentés page 19).

Ce projet visait à mutualiser les efforts de développement et à proposer des innovations dans le domaine en pleine évolution des techniques d'éclairage, en particulier de grandes dimensions et à faible impact énergétique, en utilisant l'apport des nanomatériaux. Ainsi il a été démontré l'apport de ces derniers dans l'amélioration des performances des solutions existantes. La technologie proposée devait pouvoir être applicable à la fois dans le domaine de l'habitat (éclairage d'intérieur type plafonnier) et dans celui des habitacles (automobile, train, avion) et enfin de la signalisation. La réalisation de lumière d'ambiance par panneaux lumineux a également été étudiée (coloration - graphisme - ...).

L'objectif était de réaliser des panneaux lumineux de grandes dimensions grâce à un dépôt de nanoluminophores inorganiques (LMI, Baïkowski) ou organiques encapsulés (type quantum dots - CEA) qui réémettent dans le spectre du visible à partir de la lumière primaire émise par des LEDs (460 nm) présentant un faible impact énergétique. Chaque nanoparticule devient ainsi une source de lumière émettant une couleur du spectre visible.

Un autre des objectifs était de démontrer la faisabilité industrielle des concepts suivants : produire des démonstrateurs lumineux par les partenaires industriels (CEA et Visio-Technic) puis évaluer leur intégration dans des conditions réelles d'utilisation (CSTB). Un troisième volet du projet concernait les aspects liés à la sécurité de mise en œuvre et d'usage des nanomatériaux tout au long de leur cycle de vie (fabrication, utilisation et recyclage).

L'intérêt potentiel d'utiliser des nanoluminophores par rapport à des luminophores de taille micronique est multiple :

- Les nanoluminophores par leurs tailles plus petites permettent d'obtenir un mélange plus intime des trois couleurs de base conduisant à une meilleure homogénéité et qualité du blanc obtenu ;
- L'utilisation de nanoluminophores permet la réalisation de revêtements épais et transparents sans phénomène de rétrodiffusion de la lumière, augmentant la section efficace globale d'absorption et ainsi les rendements de conversion lumineuse, et donc le rendement global de l'éclairage ;
- Les particules de tailles nanométriques présentent plus de surface active disponible et donc devraient être plus efficaces à masse équivalente de luminophores, on peut donc potentiellement réduire les coûts de fabrication ;
- On peut également, à l'aide de nanoluminophores (type quantum dots), obtenir pour une même excitation un spectre continu de longueurs d'ondes en jouant uniquement sur la taille des nanoparticules, conduisant à un blanc saturé, continu, plus proche du spectre solaire^[48];
- De plus, pour un certain nombre d'autres matériaux luminescents (ceux à base de terres rares, organiques ou encore quantum dots), leurs propriétés d'absorption et de luminescence doivent pouvoir être ajustées en changeant la composition chimique ou en modifiant le champ cristallin dans lequel est plongé le centre émetteur de lumière ^[57-58].

Le projet « *Luminosurf* » comprenait trois sous-projets résumés à la Figure 25:

- Nanoluminophores pour grandes surfaces éclairantes ;
- Traitement de surface pour panneaux éclairants (anti salissure, anti rayures, durabilité) ;
- Sécurité.

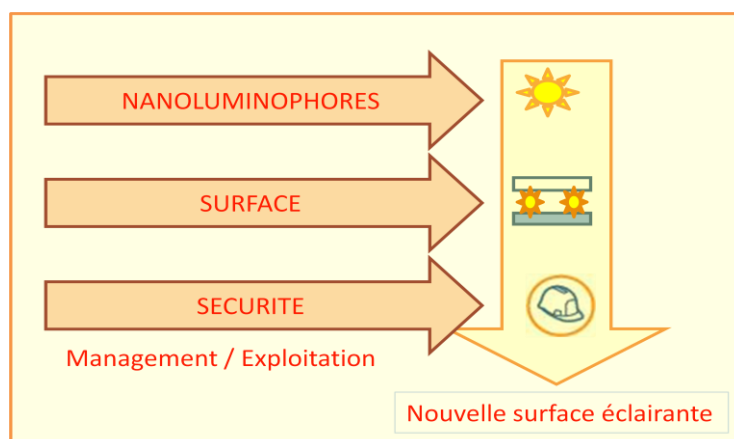


Figure 25 : Axes du projet *Luminosurf*

L'équipe Matériaux Inorganiques de l'ICCF participait essentiellement au premier sous projet sur les nanoluminophores. Ce sous-projet se décomposait en trois lots de travail dont les tâches sont résumées sur le diagramme ci-dessous (Figure 26).

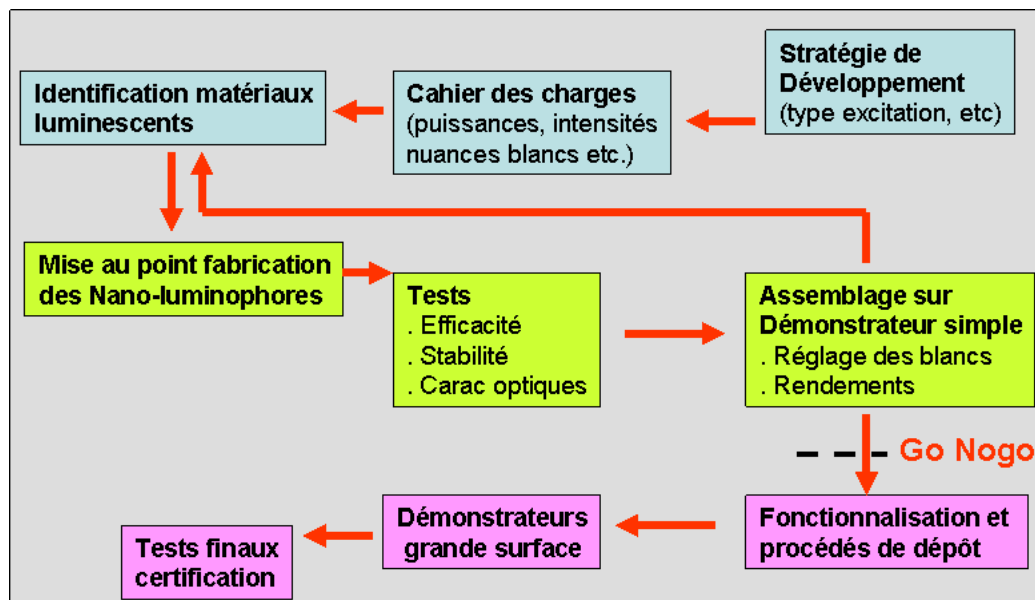


Figure 26 : Différents lots de travail du sous projet *Nanoluminophores*

Les trois premières étapes (bleu sur le diagramme ci-dessus), correspondent au lot 1 dont l'objectif était de définir une stratégie de développement de l'éclairage grande surface pour les applications habitat et habitacle. Les trois étapes suivantes (vert) forment le lot 2 qui devait permettre d'obtenir des solutions qualifiées de nanoluminophores. Enfin les trois dernières étapes (violet) correspondent au lot 3, le démonstrateur, dont l'objectif était l'optimisation et l'intégration des luminophores sur des supports de grandes dimensions. Deux types de démonstrateur ont été mis au point : D1, démonstrateur projecteur (type plafonnier) et D2, démonstrateur surface plane.

Les caractérisations photométriques et colorimétriques ont été réalisées sur chaque démonstrateur dans les laboratoires de photométrie du CSTB. A partir de ces mesures, les coordonnées de chromaticité, la température de couleur et l'indice de rendu des couleurs ont été calculées. Ces mesures ont été réitérées après des tests de vieillissement et d'endurance. Pour les aspects de durabilité des performances des prototypes, des tests de vieillissement accélérés ont été proposés (CSTB) afin de mesurer l'évolution des performances des prototypes dans le temps et en déduire leur durée de vie effective. Les caractéristiques photométriques ont été comparées avant et après un vieillissement approprié.

Le groupe Matériaux pour l'Optique (MO) de l'équipe MI de l'ICCF a pris en charge l'élaboration de nanoparticules et/ou de suspensions de nanoparticules luminescentes de composés inorganiques ou

nanocomposites (inorganique-inorganique ou inorganique-organique) pouvant être aisément mises en forme pour aboutir à de grandes surfaces éclairantes.

La matrice de base utilisée pour « *Luminosurf* » était la matrice aluminée $Y_3Al_5O_{12}$ dopée par l'ion cérium trivalent avec une correction de couleur dans le domaine spectral des grandes longueurs d'onde (le rouge, par des co-dopages ou des mélanges avec d'autres luminophores). Elle a été élaborée soit par voie sol-gel soit par voie solvothermale.

La formulation de ces matrices a été optimisée de façon à accroître le rendement lumineux et à conduire à un IRC et à une température de couleur en accord avec le cahier des charges suivant : pour un projecteur type plafonnier : IRC > 80, 3000-4000K, 70 lm.W⁻¹ à 3000K.

Dans tous les cas, une caractérisation structurale, morphologique et optique a été menée sur les luminophores synthétisés. Dans le cas de suspensions de nanoparticules, la stabilité de ces dernières a été étudiée notamment par zétamétrie, paramètre fondamental pour la capacité à la mise en forme. L'élaboration de revêtements à partir des matériaux élaborés au sein du groupe MO a été étudiée par le CEA. Cependant, notre équipe disposant des matériels appropriés, nous nous sommes intéressés à la mise en forme de nos luminophores avec la réalisation de composites luminophores / polymère.

Nous allons maintenant dresser un état de l'art de l'association LED bleue + luminophores permettant de générer de la lumière blanche.

B- Etat de l'art sur l'association LED bleue et luminophores

Il existe deux possibilités principales d'association permettant de générer de la lumière blanche à partir d'une diode électroluminescente bleue. La Figure 27 schématise ces deux possibilités^[11].

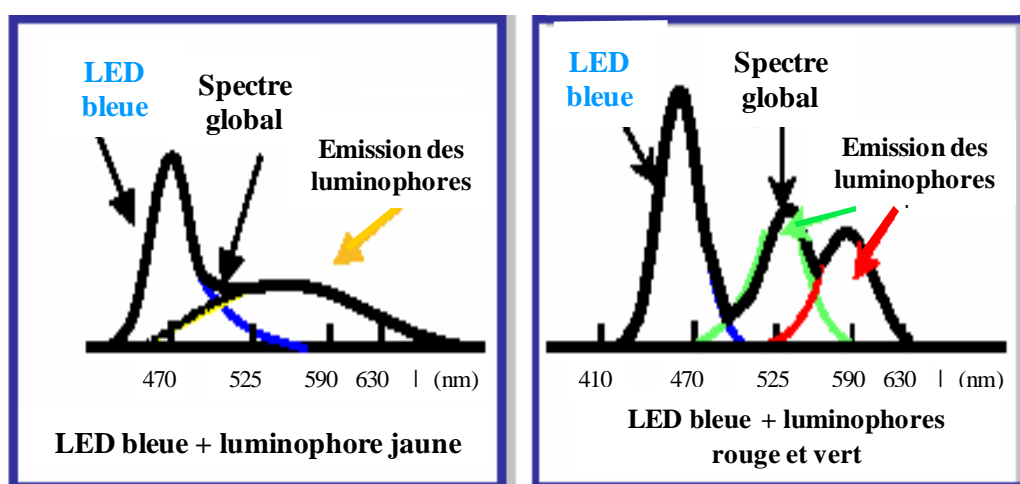


Figure 27 : Schématisation de l'association LED bleue et matériaux luminescents afin d'obtenir une lumière blanche

L'association LED bleue (GaN) et luminophore jaune est la méthode la plus répandue pour l'obtention de LED blanche. Le luminophore jaune le plus utilisé dans les dispositifs commerciaux est l'aluminate $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé au Ce^{3+} , plus communément appelé YAG :Ce (Yttrium Aluminum Garnet en anglais, Garnet signifiant Grenat). Ce matériau présente une large bande d'absorption localisée dans le bleu, caractéristique de la transition $4f \rightarrow 5d$ de l'ion Ce^{3+} dans la matrice YAG^[12]. Dans la plupart des matrices l'émission du Ce^{3+} se situe dans la région spectrale bleue ou UV, tandis que dans le cas de la matrice YAG cette émission est décalée dans le vert/jaune sous l'effet du champ cristallin. Elle conduit alors à une émission jaune (centrée vers 550 nm) se combinant très bien avec la lumière bleue de la LED (~460 nm) pour générer de la lumière blanche^[59]. Au final, on enregistre le spectre d'émission global représenté sur la Figure 28.

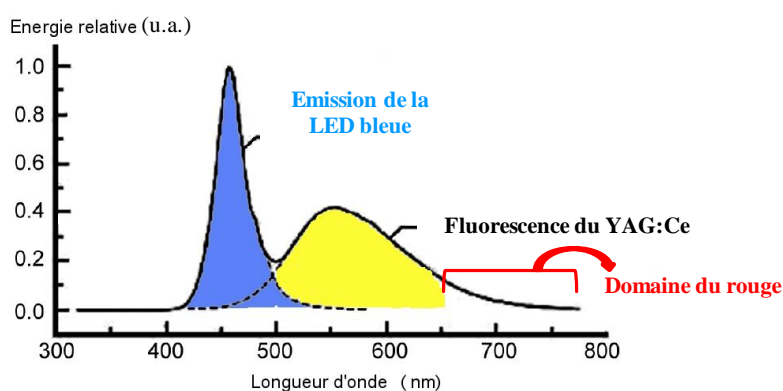


Figure 28 : Spectre global d'une diode blanche obtenue par l'association LED bleue et YAG :Ce

A la vue de ce spectre d'émission, on se rend compte que cette association LED bleue/YAG:Ce présente un manque de contribution spectrale dans le domaine du rouge ($650 < \lambda < 750$ nm). Ce manque de composante rouge se répercute sur l'IRC, de l'ordre de 75, insuffisant pour une application éclairage (domestique en particulier) qui requiert un $\text{IRC} > 80$, mais aussi sur des faiblesses au niveau de la température de couleur (trop froide)^[47, 60]. Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour déplacer le spectre global vers les plus grandes longueurs d'onde afin d'améliorer l'IRC et la température de couleur.

Il est possible par exemple de travailler sur la formulation de la matrice $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Une substitution de l'yttrium (Y^{3+}) par du terbium (Tb^{3+})^[57] ou du gadolinium (Gd^{3+})^[58] conduit à un « élargissement » de l'émission vers les plus grandes longueurs d'onde. Dans ces matrices substituées, un éclatement plus important du champ cristallin est observé suite à une expansion du paramètre de maille liée à des rayons ioniques des substituants supérieurs à celui de l'yttrium^[61]. Un autre type de modification mentionné dans la littérature consiste à réaliser une double substitution de l'aluminium (Al^{3+}) par du

silicium et du magnésium ($\text{Si}^{4+}\text{-Mg}^{2+}$) et conduit à un décalage encore plus important vers les grandes longueurs d'onde (aux alentours de 600 nm) ^[62-63].

Une autre possibilité permettant d'améliorer la contribution dans le rouge ne consiste plus à décaler le maximum d'émission mais à ajouter une composante rouge « réelle » en travaillant sur les dopants de la matrice. Un co-dopage de l'yttrium par du cérium et du praséodyme ($\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$) permet l'obtention d'un pic intense additionnel localisé vers 610 nm provenant d'un transfert d'énergie $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ ^[57, 64]. Un co-dopage cérium-chrome peut aussi être envisagé ($\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$, Cr^{3+} substituant Al^{3+}) et implique alors une émission dans le rouge, entre 675 et 725 nm, dû à un transfert d'énergie $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ^[65]. Des essais de tri-dopage cérium, praséodyme et chrome ($\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$) ont également été essayés ^[66].

Les solutions présentées précédemment et récapitulées dans le Tableau 8 permettent bien d'accroître la contribution dans le domaine du rouge et donc l'IRC. Cependant cette amélioration se fait au détriment du rendement lumineux ; ainsi, il est nécessaire de trouver d'autres alternatives.

	Co-dopage	Substitution de X par Z		Propriétés atteintes			[Réf.]
		X	Z	x,y	IRC	Rendement lumineux (lm.W^{-1})	
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+} +$		Y^{3+}	Tb^{3+}	0,322, 0,326	80	28	[57]
		Y^{3+}	Gd^{3+}				[58]
		Al^{3+}	$\text{Si}^{4+}\text{-Mg}^{2+}$	0,540, 0,456	71	323	[62-63]
	Pr^{3+}			0,296, 0,322	83	13,7	[57, 64]
	Cr^{3+}	Al^{3+}	Cr^{3+}				[65]
	$\text{Pr}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$	Al^{3+}	Cr^{3+}	0,297, 0,332	81,4	84,3	[66]

Tableau 8 : Solutions permettant d'accroître la contribution dans le domaine du rouge pour la matrice YAG :Ce

D'autres luminophores jaunes, pouvant être couplés avec une LED bleue, ont donc été développés afin de remplacer le YAG :Ce. On peut citer par exemple des borates ($\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ ^[58]) ou encore des silicates ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ^[67], $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ^[68]) voire même un mélange de deux luminophores jaunes (YAG :Ce avec $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ ^[69]).

D'une manière générale, pour contrer la déficience en rouge dans le spectre global LED bleue/luminophore jaune, il peut aussi être envisagé de mélanger le luminophore jaune avec un autre luminophore émettant dans le rouge : des nitrures ^[70-71] de formulation $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba}$) ^[72] ou $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ^[73] sont souvent employés. L'avantage de ces composés nitrures réside dans le

fait que sous excitation bleue, ils peuvent présenter un large panel de couleurs d'émission en fonction des ions dopants ou de la formulation des matrices hôtes.

Aussi ces nitrures peuvent être utilisés en tant que luminophore vert dans une autre association possible permettant l'obtention de LED blanche : le couplage LED bleue (GaN) et luminophores vert et rouge, deuxième possibilité d'association présentée à la Figure 27 [71]. Mueller-Mach *et al.* ont préparé des LEDs blanches de forte efficacité avec un IRC de l'ordre de 90 en mélangeant les nitrures $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ et $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ émettant dans le rouge et dans le vert respectivement [74]. Xie *et al.*, quant à eux, ont utilisé un mélange oxynitrure/nitrure (α -sialon: Yb^{2+} vert/ $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ rouge) leur permettant d'atteindre un IRC=83 [75]. Il est également possible de mélanger un oxynitrure émettant dans le vert $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}:\text{Eu}^{2+}$ avec un silicate $(\text{Ca},\text{Sr})\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ émettant dans le rouge et d'atteindre ainsi un IRC = 87 [76].

Le Tableau 9 regroupe les différents luminophores, et association de différents luminophores, présentés ci-dessus qui, associés avec une diode bleue, permettent de produire de la lumière blanche.

Jaune	Rouge	Vert	Propriétés atteintes	[Réf.]
$\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$			(x,y) = (0,340, 0,372), IRC=75, 3664K (x,y) = (0,287, 0,314), IRC=77, 4905K	[77]
$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$				[58]
$\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$				[68]
$\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ + YAG :Ce			(x,y) = (0,328, 0,334), IRC=76, 5716K	[69]
	$\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (M=Ca,Sr,Ba)			[72]
	$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$			[73]
	$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$	$\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$	IRC=89, 3200K	[74]
	$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$	α -sialon: Yb^{2+}	(x,y) = (0,344, 0,346), IRC=83, 5033K	[75]
	$(\text{Ca},\text{Sr})\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	$\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}:\text{Eu}^{2+}$	IRC=87, 5716K	[76]

Tableau 9 : Différents luminophores qui associés avec une diode bleues permettent de produire de la lumière blanche.

Il existe donc une « multitude » de possibilités permettant de générer de la lumière blanche à partir d'une LED bleue GaN. La difficulté est alors de trouver le bon compromis entre LED, luminophores, IRC, rendement lumineux et température de couleur - paramètres à optimiser en fonction de l'application visée. La Figure 29 schématise de façon très simplifiée les différentes stratégies référencées dans la littérature ainsi que les IRC et rendement lumineux qui leurs sont associés [70].

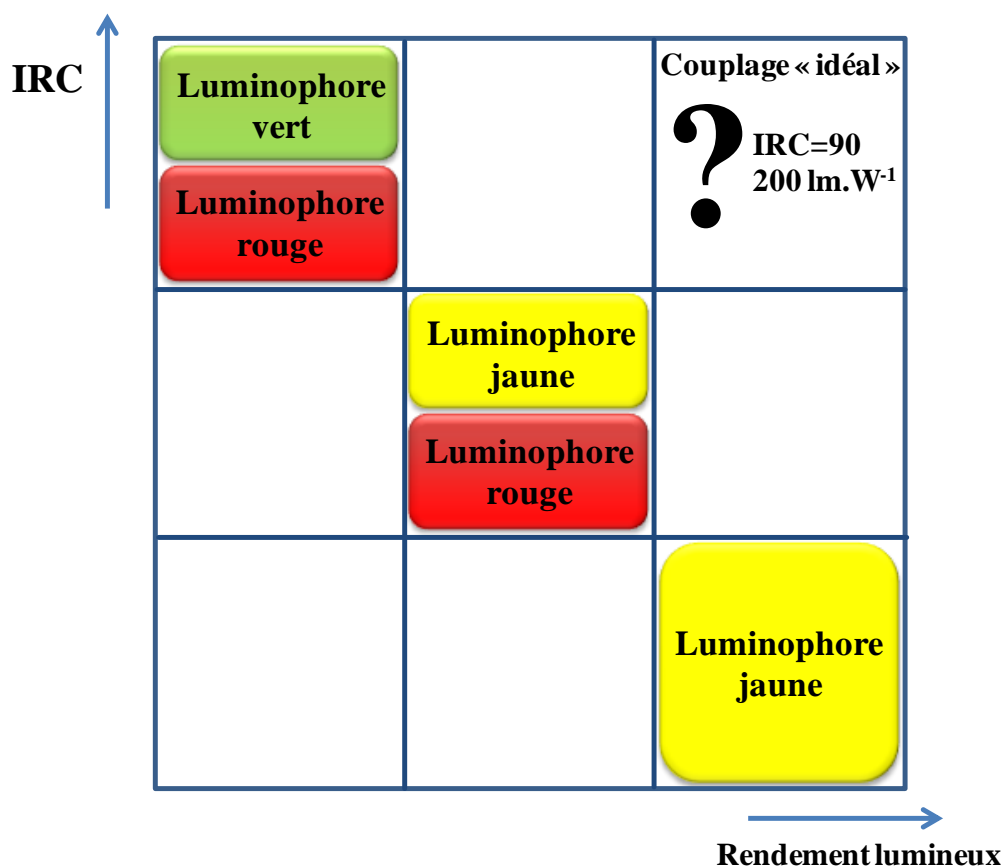


Figure 29 : Stratégies permettant de générer de la lumière blanche à partir d'une LED bleue – IRC et rendement lumineux associés

Au regard de la Figure 29, on peut se rendre compte que les recherches sur l'association LED bleue + luminophores doivent se poursuivre pour essayer d'atteindre le couplage « idéal » qui permettrait d'obtenir une LED blanche avec un IRC élevé, un bon rendement lumineux et la température de couleur souhaitée.

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés structurales et optiques de la matrice $Y_3Al_5O_{12}$ ainsi qu'aux voies de synthèse utilisables pour obtenir cette dernière. Les voies de synthèse utilisées dans le cadre du projet « *Luminosurf* » seront plus particulièrement détaillées.

C- Propriétés de la matrice $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopée au Ce^{3+}

Le YAG (Yttrium Aluminium Garnet) de formule $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ est un matériau appartenant à la famille des grenats. De nombreuses études ont été menées sur sa structure et ont montré que cette matrice appartient au groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ qui cristallise dans un système cubique avec un paramètre de maille de l'ordre de 12\AA ^[78-79]. Comme le montre la Figure 30, chaque maille contient huit motifs $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ^[78].

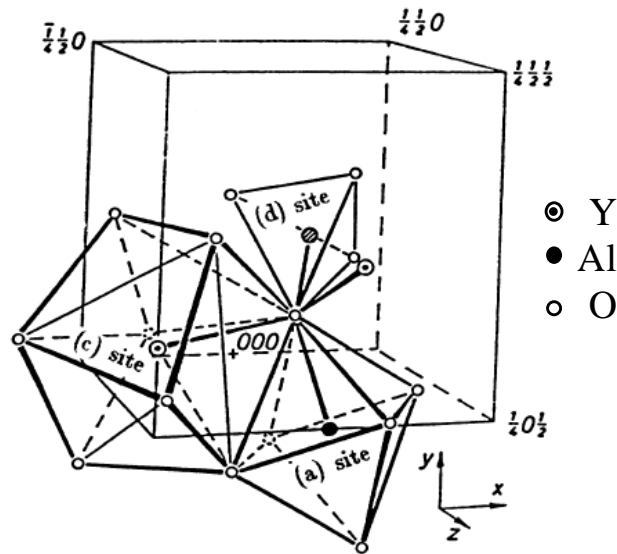


Figure 30 : Schéma d'une maille cubique de YAG avec représentation des différents polyèdres de coordination : (a) site octaédrique, (c) site dodécaédrique et (d) site tétraédrique

La représentation d'un polyèdre de coordination rencontré dans la matrice YAG est présentée à la Figure 31. Les oxygènes forment un réseau tridimensionnel dans lequel on trouve trois types de sites : dodécaédriques, tétraédriques et octaédriques. Ces polyèdres sont distordus : les octaèdres sont allongés tandis que les tétraèdres sont comprimés^[79].

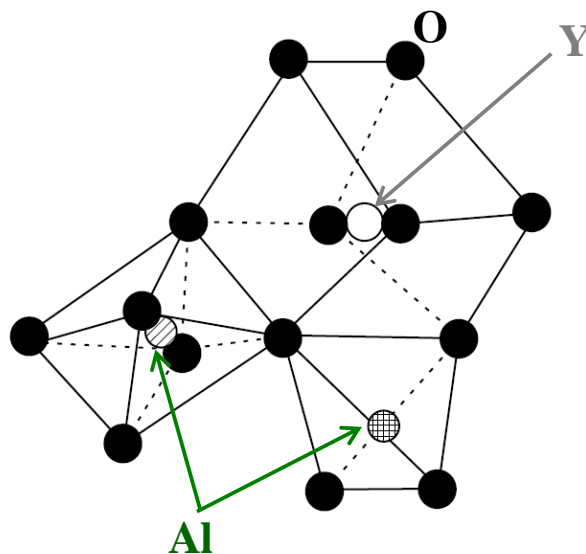


Figure 31 : Polyèdre de coordination rencontré dans la matrice YAG

Tandis que les ions yttrium occupent les sites dodécaédriques, possédant ainsi huit voisins, les ions aluminium se partagent les deux autres types de site. Ainsi, 60% des ions aluminium occupent les sites tétraédriques alors que les 40% restants se trouvent dans les sites octaédriques^[79]. Dans le cas de la matrice YAG dopée par l'ion cérium trivalent, ce dernier substitue les ions yttrium.

Cet aluminate présente des propriétés physico-chimiques très intéressantes à savoir une grande stabilité chimique et une bonne résistance mécanique. Activé avec des ions de terres rares, tels que Nd, Sm, Eu, Ce ou Tb, cet aluminate émet de la lumière sur un domaine étendu allant du proche infrarouge à l'ultraviolet^[58, 64, 80-81]. Ces propriétés en font un luminophore de choix dans un vaste domaine d'applications^[82] allant des scintillateurs (YAG:Ce³⁺), aux lasers à semi conducteur (YAG:Nd³⁺), en passant par la visualisation^[83] et bien sûr l'éclairage, notamment pour la nouvelle génération de lampes propres (sans mercure) présentée dans ce manuscrit.

Le luminophore jaune Y₃Al₅O₁₂ dopé au Ce³⁺ a été synthétisé pour la première fois par voie solide par G. Blasse et A. Bril en 1967 pour une application dans les écrans de télévision cathodiques^[83-84]. De nos jours, comme nous l'avons vu précédemment, c'est le luminophore le plus répandu dans les dispositifs dits « LEDs blanches ».

Ce matériau présente une large bande d'absorption localisée dans le bleu, caractéristique de la transition 4f → 5d de l'ion Ce³⁺ dans la matrice YAG. Les propriétés d'émission de l'ion Ce³⁺ dans cette matrice sont particulières en raison de la force du champ cristallin qu'elle impose. En effet, l'ion Ce³⁺ de configuration [Xe]4f¹ présente des niveaux d'énergie des états excités qui sont très sensibles à la matrice hôte ainsi qu'à la force du champ cristallin au sein de cette dernière. Le niveau fondamental 4f étant éclaté en deux sous-niveaux ²F_{5/2} et ²F_{7/2}, le signal d'émission large regroupe en fait les deux signaux correspondant aux transitions 5d → 4f^[12]. Le diagramme des niveaux d'énergie du Ce³⁺ dans la matrice YAG est représenté à la Figure 32^[70].

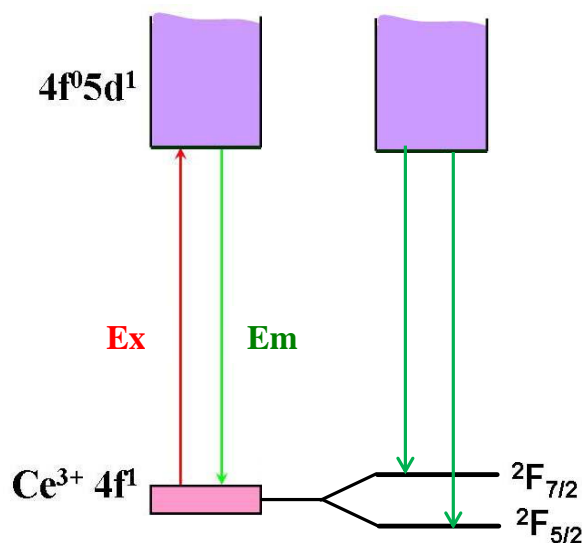


Figure 32 : Schéma du diagramme des niveaux d'énergie de Ce³⁺ dans la matrice YAG

D- Les voies de synthèse pour la matrice YAG référencées dans la littérature

Ce paragraphe va être consacré aux différentes voies de synthèses classiques décrites dans la littérature pour la synthèse de la matrice YAG. Nous commencerons dans un premier temps par une description rapide des procédés les plus classiquement rencontrés pour les matrices aluminates en général, avant de poursuivre par une description plus détaillée des procédés utilisés dans le cadre du projet « *Luminosurf* ». Ces différents procédés peuvent être classés selon leur originalité d'un point de vue protocolaire : les techniques classiques de céramisation et les procédés par chimie-douce développés plus récemment.

Il existe un très grand nombre de voies de synthèse référencées dans la littérature et permettant de synthétiser des matrices aluminates. La méthode la plus couramment utilisée, qui permet d'obtenir le produit désiré en une seule étape, est la voie solide. Cette technique classique de céramisation consiste à faire réagir à très haute température ($\sim 1500^\circ\text{C}$), pendant plusieurs heures, sous flux ou non, les oxydes (voire carbonates) nécessaires à la formation de la phase désirée. Cette voie de synthèse a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre. Cependant, les températures de calcination relativement élevées pour obtenir une phase pure et bien cristallisée entraînent généralement des morphologies hétérogènes à gros grains ^[85-86] ne permettant pas une mise en forme facile des matériaux sous forme de revêtements homogènes. De plus, dans le cas du YAG dopé au Ce^{3+} , la synthèse par voie solide doit être réalisée sous atmosphère réductrice pour éviter l'oxydation massive du Ce^{3+} (responsable des propriétés de luminescence) en Ce^{4+} .

D'autres méthodes ont été développées avec pour objectif une diminution de la température de cristallisation : ce sont les procédés dits par « chimie douce ». Ces voies de synthèse s'effectuent à plus basse température et permettent de synthétiser des matériaux de morphologie contrôlée plus homogènes en termes de distribution de tailles de cristallites. On peut classer ces procédés de chimie douce en plusieurs catégories selon la nature des précurseurs utilisés, le solvant employé ou encore les conditions de synthèse (pH, pression...).

On distingue par exemple les synthèses par co-précipitation qui consistent à préparer une solution des différents précurseurs (le plus souvent des nitrates) puis à provoquer leur insolubilisation par ajout d'une base forte (type ammoniacale) ou grâce à l'ajout d'un composé type urée. Le précipité obtenu est ensuite séparé du solvant, lavé plusieurs fois puis traité thermiquement jusqu'à la cristallisation du composé désiré. Cette méthode est relativement économique compte tenu des précurseurs utilisés mais ne permet pas réellement le contrôle de la morphologie des poudres ^[85, 87].

Une autre voie de synthèse faisant intervenir des nitrates comme précurseurs est la synthèse par voie citrate. Dans ce cas, les nitrates sont mis en solution dans de l'eau distillée puis mélangés à température ambiante dans des proportions stœchiométriques ; on ajoute alors une certaine quantité d'acide citrique utilisé comme agent chélatant. Le mélange est ensuite homogénéisé pendant plusieurs heures jusqu'à l'obtention d'un gel que l'on sèche par la suite à l'étuve. Le gel sec (xérogel) obtenu est ensuite calciné de manière à obtenir la phase cristalline souhaitée. Il existe des variantes de ce procédé : il peut par exemple être ajouté au cours de la synthèse de l'éthylène glycol ou du polyéthylène glycol utilisés comme agents de « gélification ». Cette variante est bien connue sous le nom de méthode Pechini ^[88]. Un intérêt certain de ces voies de synthèse citrates est la possibilité de pouvoir mettre en forme le matériau obtenu, permettant par exemple l'obtention de films.

Le Tableau 10 résume les caractéristiques des protocoles de synthèse les plus classiquement rencontrés pour l'élaboration de matrices aluminates décrits jusqu'alors et présente aussi les deux procédés utilisés dans le cadre du projet « *Luminosurf* », détaillés dans la suite du paragraphe ^[89].

	Conditions	Avantages	Inconvénients
Voie solide	Réaction de plusieurs heures à très hautes températures, sous flux ou non	Facile et rapide à mettre en œuvre	Phase pas toujours pure ; obtention d'une morphologie hétérogène à gros grains ; difficile d'obtenir des suspensions stables et de réaliser des revêtements
Co-précipitation	Réaction en solution en milieu basique puis traitement thermique	Economique, température de cristallisation plus basse que pour la voie solide	Peu de contrôle de la morphologie, obtention de poudre uniquement
Voie citrate Méthode Pechini	Réaction en solution en étuve puis traitement thermique	Economique, température de cristallisation plus basse que pour la voie solide, mise en forme possible du matériau sous forme de revêtements, contrôle de la morphologie grâce à des limitateurs de croissance	Formation de produits parasites
Voie sol-gel	Réaction en solution à température ambiante ou modérée puis traitement thermique	Accès aux intermédiaires réactionnels, mise en forme possible du matériau sous forme de revêtements	Paramètres du processus d'hydrolyse-condensation à contrôler
Voies hydrothermales et solvothermales	Réaction en autoclave sous pression et à température contrôlée	Température de cristallisation très basse, obtention de suspensions stables de particules, mise en forme possible	Réacteur spécifique

Tableau 10 : Caractéristiques des différentes voies de synthèse rencontrées pour les matrices aluminates

Nous allons désormais nous intéresser de manière plus détaillée à deux autres voies de synthèse par chimie douce à savoir la voie sol-gel et la voie solvothermale qui sont celles utilisées dans le cadre du projet « *Luminosurf* » pour synthétiser la matrice YAG. Il est à noter qu'il existe bien d'autres méthodes de synthèse qui ne seront pas détaillées ici.

La méthode sol-gel est sans doute l'une des voies les plus connues de la chimie douce^[90]. C'est un processus permettant d'aboutir à un réseau d'oxydes via des réactions d'hydrolyse-condensation à partir de précurseurs moléculaires en solution. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols et des gels, d'où le nom du procédé^[89]. Ces réactions s'effectuent la plupart du temps à température ambiante ou modérée et la mise en forme finale dépend de l'application à laquelle on destine le matériau : poudres, films,... Cette voie permet un bon contrôle de la morphologie, cependant une étape de traitement thermique est nécessaire pour obtenir le produit cristallisé^[80]. Ce type de protocole a d'ailleurs été utilisé avec succès dans notre équipe et a permis l'élaboration de poudres et revêtements YAG :Ce cristallisés dès 800°C^[89] (cf. chapitre 2-II. A page 87).

Intéressons-nous désormais de manière plus détaillée à la synthèse solvothermale, deuxième voie de synthèse rencontrée dans le cadre du projet « *Luminosurf* ».

Un processus solvothermal peut être défini comme : « une réaction chimique dans un système fermé en présence d'un solvant (aqueux ou non) à une température supérieure à celle du point d'ébullition de ce dit solvant »^[91]. En conséquence, ce procédé implique des pressions élevées permettant l'obtention du produit désiré à des températures largement inférieures à celles utilisées pour les autres voies de synthèses.

Deux types de paramètres sont impliqués au cours des réactions solvothermales et c'est leur contrôle qui définira la formulation et la morphologie du matériau final^[91].

- Les paramètres chimiques,
- Les paramètres thermodynamiques.

En ce qui concerne les paramètres chimiques, il faut prendre en considération la nature des réactifs et celle du solvant. Aussi, la concentration initiale en précurseurs, le pH, les interactions entre réactifs et solvant ou encore les propriétés physico-chimiques du solvant jouent un rôle significatif sur le contrôle de la morphologie et de la cristallinité du produit synthétisé. Par exemple, les propriétés d'oxydoréduction du milieu au cours de la réaction sont induites par la nature du solvant (ou la composition d'un mélange de solvants) et l'ajout éventuel d'additifs. Les paramètres thermodynamiques, quant à eux, sont la température, la pression et le temps de réaction. La

température et la pression permettent d'améliorer la solubilité et ainsi d'accroître la concentration en précurseurs au sein du milieu réactionnel permettant de favoriser le processus de croissance^[91].

D'une manière générale, les voies solvothermales (hydrothermales dans le cas où le solvant est l'eau) sont caractérisées par un traitement thermique à basse température sous pression, de précurseurs moléculaires en solution placés dans un autoclave fermé de manière hermétique ; cette solution pouvant être à l'état supercritique. Ces voies permettent d'obtenir la phase désirée avec une cristallinité satisfaisante à de relativement faibles températures, sans calcination ultérieure. Ces techniques présentent également dans certains cas l'avantage d'obtenir en sortie de réacteur une suspension stable de particules cristallisées de la phase désirée permettant ainsi l'élaboration directe de revêtement par technique de spray par exemple.

La première étape est généralement similaire à celle du procédé de co-précipitation ; les précurseurs les plus fréquemment utilisés sont des sels métalliques (nitrates, chlorures ou carbonates). La solution obtenue après précipitation est introduite dans un autoclave. En ce qui concerne la voie hydrothermale, l'équipe de Y. Hakuta a réussi à obtenir la phase YAG pure à une température de 400°C et 30 MPa (conditions supercritiques)^[92]. En ce qui concerne la voie solvothermale, on peut citer la synthèse publiée par Li. *et al.* permettant l'obtention de la phase pure dès 280°C sous 10 MPa dans un mélange eau-éthanol^[93]. Il est important de noter que le volume introduit dans le réacteur doit être maîtrisé car il permet de modifier la pression à l'intérieur du dispositif.

Dans notre cas, c'est cette voie de synthèse que nous avons privilégiée pour l'obtention de nanoparticules de YAG et plus particulièrement la synthèse « glycothermale » pour laquelle le solvant utilisé est un mélange de glycols. Ce type de synthèse a été décrit pour la première fois par Inoue *et al.*^[94-96] puis fut appliquée plus tard au YAG :Ce par l'équipe d'Isobe *et al.* Ils réussirent à obtenir la phase YAG pure sous forme de nanoparticules (~10 nm) dès 300°C à partir d'acétates de terres rares et d'isopropoxyde d'aluminium dans du 1,4-butanediol (en présence éventuelle d'autres agents type acide citrique ou polyéthylèneglycol)^[97-99]. Plus récemment, en 2009, Nyman *et al.*^[100] ont réussi à obtenir des nanoparticules de YAG :Ce à une température de 225°C, dans un mélange 1-4 butanediol/diéthylène glycol, ces nanoparticules présentant un meilleur rendement quantique sous excitation à 460 nm que celles élaborées par Isobe *et al.*

C'est sur cette dernière voie de synthèse mise au point par Nyman *et al.* que nous nous sommes basés pour l'obtention de nanoparticules de YAG :Ce.

E- Bilan

Dans le cadre du projet « *Luminosurf* », nous nous sommes intéressés au développement de dispositifs permettant la production d'une lumière blanche à partir de la combinaison du rayonnement d'une diode bleue avec le luminophore jaune YAG :Ce et d'autres composantes permettant l'amélioration des propriétés optiques. Cependant, malgré une bonne efficacité lumineuse, cette combinaison reste à l'heure actuelle peu utilisée pour l'éclairage, grand public notamment, en grande partie à cause d'un indice de rendu des couleurs insuffisant. Nous pouvons également ajouter comme paramètres limitant de ces dispositifs LED bleue/luminophores une chromaticité dépendante du courant d'utilisation ainsi que l'existence d'un halo bleu au centre de la lumière émise^[33].

Même si cette association LED bleue/luminophores constitue actuellement la solution privilégiée de remplacement à court terme des dispositifs actuels d'éclairage, nous allons voir dans la suite du manuscrit qu'il existe une autre possibilité, en plein essor, d'obtention de lumière blanche à partir de LED : elle consiste à coupler une diode UV avec un mélange de luminophores.

V. L'association LED UV et luminophores

Cette approche suscite beaucoup d'intérêt car l'association LEDs UV + luminophores devrait pouvoir satisfaire aux exigences des dispositifs d'éclairage de demain, à savoir notamment un IRC le plus proche possible de celui de la lumière du jour fixé à 100 et un bon rendement lumineux. En effet, la grande diversité des LEDs UV, couvrant des longueurs d'onde variant de 210 à 400 nm comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, permet un grand nombre de combinaisons possibles avec des luminophores appropriés.

A- La technologie des LEDs UV

Depuis de nombreuses années, un effort important de recherche est mené dans le domaine des LEDs émettant dans l'ultraviolet et plus particulièrement dans le domaine qualifié de « Deep Ultraviolet ou DUV » par les anglophones (longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm). En français, on parlera d'« ultraviolets profonds ».

Les premiers travaux sur les LEDs UV sont publiés en 1998. L'équipe de T. Mukai, montre la faisabilité de LEDs basées sur une double hétérostructure InGaN/AlGaIn émettant à 371 nm^[101]. De nombreuses équipes de recherche implémentent ces travaux basés sur le semi-conducteur AlGaIn et élaborent des LEDs émettant entre 330 et 355 nm^[102-104]. Ces LEDs, avec une longueur d'onde comprise entre 300 et 400 nm, présentent un grand nombre d'applications : agent de polymérisation (peintures, encres, adhésifs, polymères,...), lithographie, détection de contrefaçon (billet de banques,...), milieu médical (traitement de certaines maladies), milieu esthétique (bronzage,...),... Cependant, d'autres applications comme le traitement ou la purification de l'eau, la stérilisation d'équipement médical ou encore la détection d'agents biologiques nécessitent des longueurs d'onde inférieures à 360 nm, plus strictement inférieures à 260 nm. En effet, les systèmes de purification ou de stérilisation par des ultraviolets doivent produire des photons de courtes longueurs d'onde, leur permettant d'avoir l'énergie nécessaire pour « détruire » les micro-organismes comme les bactéries et les virus^[105]. Des programmes de recherche consacrés aux LEDs UV ont ainsi été mis en place par certains gouvernements au travers d'entités comme l'AIST pour les japonais (Japan's National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) et le DARPA pour les américains (Defense Advanced Research Projects Agency). Cette dernière organisation a notamment mis en place en 2002 le programme Semiconductor Ultraviolet Optical Sources (SUVOS) visant à motiver la recherche sur les LEDs UV de plus courtes longueurs d'onde. Grâce à cette dynamique autour des LEDs UV, en 2006, l'équipe japonaise de Y. Taniyasu a mis au point la diode émettant la plus courte longueur d'onde (210 nm), basée sur le semi-conducteur AlN. Cependant, cette dernière présente un rendement

quantique externe η_{ext} de l'ordre de $10^{-6} \%$ [106], ce qui est très faible et non commercialisable. Pour comparaison, les LEDs visibles actuelles présentent un $\eta_{\text{ext}} > 70\%$. C'est donc dans le but d'améliorer la puissance de sortie, l'efficacité et d'une manière générale la fiabilité des ces LEDs DUV que les recherches se poursuivent. Les rendements quantiques externes obtenus actuellement pour ces LEDs DUV sont la plupart du temps inférieurs à 3% et diminuent d'autant plus que l'on se dirige vers des courtes longueurs d'onde [107-110].

Parmi les nombreuses applications auxquelles peuvent être destinées ces dernières, celle « source d'éclairage » a retenu notre attention. En effet, elles peuvent être couplées avec des luminophores afin de générer de la lumière blanche, il est ainsi très important que les caractéristiques de ces LEDs soient fiables et qu'elles présentent une durée de vie de l'ordre de 10000 heures afin d'être compétitives vis-à-vis des systèmes fluorescents, malgré leur coût.

B- Combinaison LED UV et luminophores

Le principe est analogue à celui utilisé pour le fonctionnement des lampes fluorescentes : les luminophores convertissent le rayonnement UV de la diode en lumière visible et génèrent une lumière blanche. La Figure 33 présente le spectre global obtenu par cette association [11].

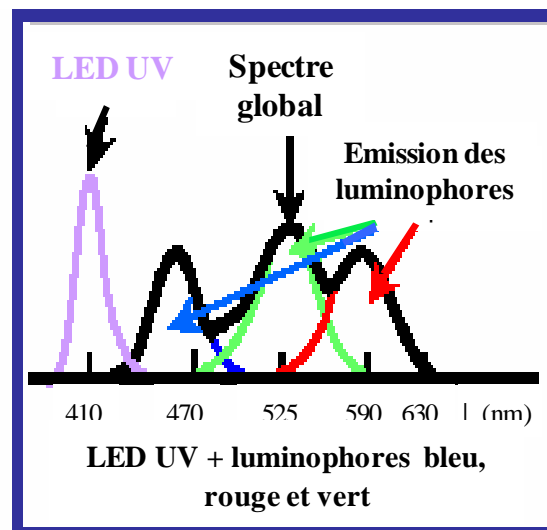


Figure 33: Schématisation de l'association LED UV et matériaux luminescents afin d'obtenir une lumière blanche

Cette approche suscite beaucoup d'intérêt puisque, comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, un effort important de recherche est réalisé actuellement sur les LEDs UV voire DUV, leur association avec des luminophores étant susceptible de satisfaire aux exigences des dispositifs d'éclairage de demain.

De plus, contrairement aux systèmes basés sur les diodes bleues, l'émission de la diode UV participe uniquement à l'excitation des luminophores et non à la génération directe de la lumière blanche. Le fait de pouvoir combiner ces diodes avec une large palette de luminophores présente également l'avantage de pouvoir contrôler de façon plus précise les caractéristiques optiques de la lumière finale. La stabilité de la couleur émise par la diode UV est un autre point fort de cette méthode^[47].

Il existe plusieurs approches pour générer de la lumière blanche à partir d'une LED UV :

➤ Travail avec un luminophore unique (une seule matrice) qui, sous excitation UV, permet de couvrir l'ensemble (ou partie) du domaine du visible grâce au choix judicieux de plusieurs dopants et de leurs proportions. $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ est un exemple typique de matrice co-dopée permettant de couvrir, sous excitation à 375 nm, l'ensemble du domaine visible grâce à ses trois bandes d'émission : une dans le bleu (440 nm), une dans le vert (505 nm) et une dans le rouge (620 nm)^[111-112]. La paire de dopants $\text{Eu}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ est utilisée dans de nombreuses matrices pour obtenir de la lumière blanche : $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ^[113], $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{MgSi}_2\text{O}_6$ ^[114], $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2$ ^[115], $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ ^[116]... Il existe également d'autres paires de co-dopants présentant ces propriétés d'émission « large » : $\text{Ce}^{3+}\text{-Eu}^{2+}$ dans $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ^[47], $\text{Ce}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ dans $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ ^[117], $\text{Ce}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ dans $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ^[47], $\text{Bi}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ dans $\text{Y}_4\text{MgSi}_3\text{O}_{13}$ ^[118] ou encore $\text{Dy}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$ dans $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ^[119-120]. Pour certaines matrices, comme $\text{Sr}_2\text{Mg}_3\text{P}_4\text{O}_{15}$ ^[121], $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2$ ^[122] et $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7$ ^[123], l'utilisation des co-dopants $\text{Eu}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ ne permet pas de générer une émission couvrant tout le domaine du visible, ainsi il est nécessaire de les mélanger à d'autres luminophores pour obtenir les performances désirées.

➤ Travail avec un mélange de plusieurs luminophores émettant chacun dans une gamme de couleur spécifique (le plus souvent rouge, vert et bleu ; un luminophore émettant dans le jaune peut également être utilisé). Il existe une très grande diversité de matériaux luminescents pouvant être utilisés dans ce cas. On peut citer par exemple $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ^[124] et $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ^[125-126] pour le bleu ; $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ^[127] pour le vert et $\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$ pour le rouge^[128]. C.-H. Huang et son équipe ont élaboré récemment un nouveau luminophore jaune de formulation $\text{Sr}_8\text{MgLn}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}$) permettant, par la combinaison avec le luminophore bleu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ et une LED UV émettant à 400 nm, d'obtenir une LED blanche présentant un IRC de 92 ou 95 et une température de couleur de 4100 ou 4705 K pour $\text{Ln} = \text{La}$ ou Y respectivement^[129].

Les Tableau 11 et Tableau 12 regroupent les différents luminophores, et association de différents luminophores mentionnés jusqu'ici qui, associés avec une diode UV, permettent de produire de la lumière blanche.

Luminophore unique	Propriétés atteintes	[Réf.]
$\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	$(x,y) = (0,32, 0,35)$, IRC=85, 6000K	[111-112]
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	$(x,y) = (0,33, 0,31)$	[113]
$\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	$(x,y) = (0,37, 0,25)$, 2654K	[115]
$\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	$(x,y) = (0,32, 0,31)$	[116]
$\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$		[47]
$\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	$(x,y) = (0,33, 0,31)$, IRC=73, 5861K	[117]
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$		[47]
$\text{Y}_4\text{MgSi}_3\text{O}_{13}:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$	$(x,y) = (0,31, 0,31)$, 6907K	[118]
$\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$	$(x,y) = (0,30, 0,32)$, 6483K	[119-120]

Tableau 11 : Luminophores uniques qui associés avec une diode UV permettent de produire de la lumière blanche

Bleu	Jaune	Rouge	Vert	Propriétés atteintes	[Réf.]
$(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{MgSi}_2\text{O}_6$			$(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	IRC>70	[114]
$\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$					[124]
			$\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$		[127]
		$\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$			[128]
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	$\text{Sr}_8\text{MgY}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$			$(x,y) = (0,348, 0,357)$ IRC=95, 4705K	[129]
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	$\text{Sr}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$			$(x,y) = (0,365, 0,328)$ IRC=92, 4100K	[129]
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	$\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$			$(x,y) = (0,35, 0,31)$ IRC=91,5 ; 4496K	[123]
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$		$\text{Ca}(\text{La},\text{Eu})\text{Si}_3\text{O}_{13}$		$(x,y) = (0,323, 0,319)$ IRC=87 ; 5680K	[125]
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$		$\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu},\text{Ba}$		$(x,y) = (0,322, 0,310)$ IRC=86 ; 5700K	[126]

Tableau 12 : Association de luminophores qui combinés avec une diode UV permettent de produire de la lumière blanche

A l'heure actuelle, l'approche DEL UV + luminophores semble la plus prometteuse pour atteindre des IRC et des températures de couleur appropriées à des applications d'éclairage domestique ; cependant, elle présente quelques limites. Par exemple, les luminophores rouges excitables sous UV > 300 nm sont rares et ceux décrits dans la littérature absorbent dans le visible en plus des UV ce qui provoque une diminution de l'efficacité lumineuse totale^[47]. Les recherches actuelles s'orientent plutôt vers des

matrices pouvant émettre plusieurs longueurs d'onde simultanément et permettant la production de lumière blanche à partir d'un seul luminophore excitable dans le domaine UV.

Dans le cadre de mes travaux de thèse, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement au luminophore bleu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ qui, combiné à d'autres luminophores, pourra générer de la lumière blanche sous excitation UV. Ce luminophore a été élaboré par une voie de synthèse non conventionnelle comme nous allons le voir par la suite.

C- Luminophore bleu compatible avec une excitation UV

Actuellement, le luminophore bleu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM:Eu) suscite une attention toute particulière puisqu'il est utilisé dans un grand nombre d'applications, que ce soit dans des dispositifs d'éclairage (tubes fluorescents, Planon®, LEDs blanches^[125-126, 130],...) ou de visualisation (écrans à plasma)^[131-134]. En effet, ce luminophore bleu présente une forte efficacité lumineuse et une bonne pureté de couleur sous excitation UV mais également sous VUV. De plus, la matrice BAM présentant une excellente stabilité chimique, ce luminophore est considéré comme le luminophore bleu préféré pour ces applications.

Il est cependant important de prendre conscience que l'association LED UV/luminophores, permettant la génération de lumière blanche, constitue une solution de remplacement des dispositifs d'éclairage actuels mais à plus long terme que l'association LED bleue/luminophores. En effet, les LEDs émettant à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm constituent actuellement, comme nous l'avons vu précédemment (cf. paragraphe IV-A), un verrou technologique. C'est pour cette raison que des systèmes à base de plasma, générant une excitation dans le VUV, ont aussi été développés. Ainsi, c'est l'un des motifs qui nous a conduit à nous intéresser au BAM:Eu puisque ce dernier présente de bonnes propriétés optiques sous ce type d'excitation.

Cependant, pour ces applications utilisant une excitation dans le VUV, il a été constaté un vieillissement prématuré du luminophore bleu BAM:Eu soumis au fonctionnement par rapport aux autres luminophores, rouge et vert par exemple, utilisés dans les mêmes dispositifs. En effet, cette matrice présente une mauvaise tenue en température. Le processus de fabrication des dispositifs d'éclairage et de visualisation implique un « traitement thermique » qui induit lui-même un décalage du maximum d'émission, une évolution de la température de couleur et une diminution de l'intensité lumineuse^[53, 55, 86, 135-137].

En conséquence, les recherches se poursuivent pour améliorer la stabilité et la durabilité du BAM:Eu. C'est pour ces raisons que nous avons choisi de travailler plus particulièrement sur ce luminophore

pouvant être à la fois utilisé dans des dispositifs d'éclairage à base de LEDs mais aussi dans d'autres types de dispositifs (éclairage et visualisation) utilisant une excitation dans le VUV.

Pour pallier les problèmes de vieillissement prématuré et de tenue en température, nous avons choisi de nous intéresser à une voie de synthèse originale puisqu'il est évident qu'elle peut influencer sur les propriétés des matériaux et notamment leurs propriétés optiques.

Attachons-nous maintenant à décrire les propriétés structurales et optiques de la matrice $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ étudiées dans ce manuscrit ainsi que la voie de synthèse utilisée à savoir la combustion assistée par micro-onde.

D- Propriétés de la matrice $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ dopée à l' Eu^{2+}

La matrice $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, aussi appelée BAM, présente une structure hexagonale type β -alumine et appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$ (paramètres de maille $a = 5,6\text{\AA}$ et $c = 22,6\text{\AA}$). La formule de base de cette structure, présentant une morphologie "lamellaire", est $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$. Les blocs spinels sont composés d'aluminium, de magnésium et d'oxygène ($\text{MgAl}_{10}\text{O}_{16}$) organisés en tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ et octaèdres $[\text{AlO}_6]$. Le magnésium Mg^{2+} occupe un des sites de l'aluminium Al^{3+} . Les blocs spinels sont connectés entre eux par une couche d'oxyde (BaO) appelée « plan de conduction ionique ». Par rapport à la structure de base ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$), on peut écrire $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ [138-140]. Ainsi, le composé est localement non stoechiométrique : la conservation de la charge est uniquement globale, localement la valence des ions n'est pas respectée lors des substitutions. Cette particularité joue un rôle important sur les propriétés du BAM puisqu'elle entraîne, lors de la synthèse du matériau, la formation de défauts [54]. La structure cristallographique du BAM :Eu est présentée à la Figure 34 [139].

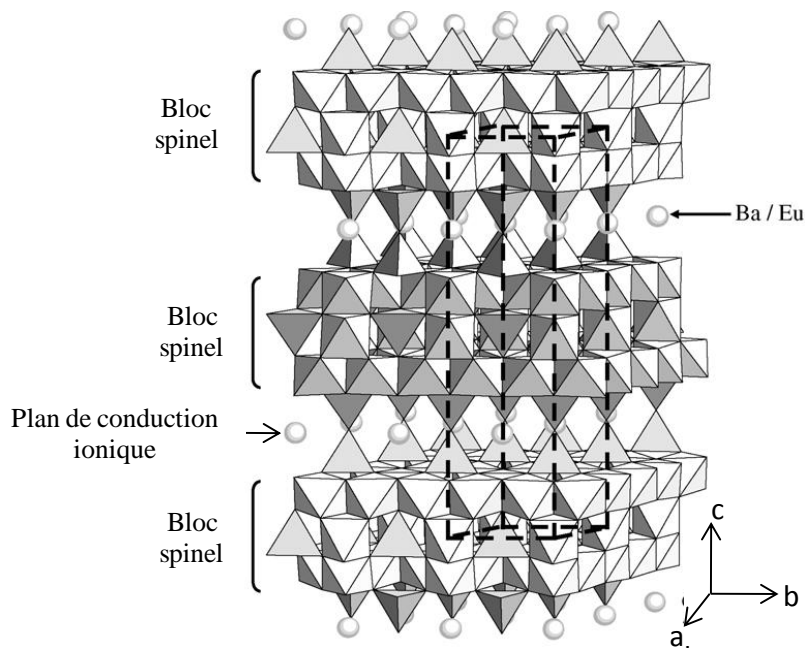


Figure 34 : Structure cristallographique du BAM :Eu

Dans le BAM :Eu, les ions Eu^{2+} se substituent aux ions barium Ba^{2+} dans le plan de conduction ionique. Cependant, il a été montré que l'euporium ne serait pas en position unique mais réparti en plusieurs sites représentés à la Figure 35: site Beevers-Ross BR (symétrie D_{3h}), site anti-Beevers-Ross a-BR (symétrie D_{3h}) et middle oxygen mO (symétrie C_{2v}). Le site BR est identique au site occupé par le barium alors que les deux autres sites a-BR et mO sont en position interstitielle^[141]. Cette répartition des ions Eu^{2+} dans différents sites pourra entraîner un profil d'émission non symétrique^[54].

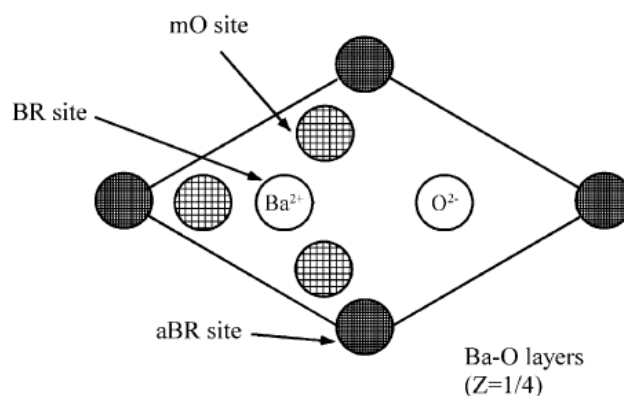


Figure 35 : Représentation des trois sites possibles pour l'euporium dans BAM :Eu

Le spectre d'émission de l' Eu^{2+} dans la matrice BAM présente, sous excitation VUV ou UV, une bande forte et large centrée vers 450 nm, correspondant aux transitions caractéristiques de l'ion Eu^{2+} depuis les niveaux excités $4f^65d$ jusqu'au niveau fondamental de configuration $4f^7$ ^[54].

E- Voie de synthèse utilisée pour la matrice $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ dopée à l' Eu^{2+}

Comme dans le cas de la matrice YAG, un grand nombre de voies de synthèse peuvent être utilisées pour élaborer le luminophore bleu BAM :Eu. Ces procédés sont décrits au paragraphe IV. D de ce chapitre (page 67) et ne seront pas repris ici. Dans notre étude, nous avons choisi de synthétiser la matrice $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ dopée par l' Eu^{2+} par une voie non conventionnelle : la synthèse par combustion assistée par micro-ondes. C'est ce procédé que nous allons décrire dans la suite de ce chapitre.

Une voie de synthèse par combustion est généralement réalisée, comme dans le cas de la méthode citrate, à partir de précurseurs en solution, le plus souvent des nitrates, dans un four à moufle à des températures de l'ordre de 500°C. Elle est basée sur une réaction d'oxydoréduction entre ces nitrates, qui jouent le rôle de comburant, et un carburant organique (urée, carbohydrazide, glycine, acide citrique...) qui joue le rôle de combustible. Cette méthode est relativement attractive puisqu'elle permet de préparer différents types d'oxydes purs et bien cristallisés à partir d'une mise en œuvre simple et peu coûteuse. Cette réaction exothermique, très rapide (de l'ordre de quelques minutes)

entraîne une germination explosive, due à la formation d'une flamme, qui consomme la plus grande partie des réactifs et conduit ainsi au produit désiré sous forme de poudres ultrafines et aérées. La taille des particules obtenues dépendra de la nature du carburant, de la température de la flamme ainsi que du rapport nitrates/carburant organique.

Récemment, un nouveau type de combustion est apparu : la combustion assistée par micro-ondes. L'utilisation de micro-ondes présente de nombreux avantages grâce à un mécanisme de chauffage différent de celui se produisant lors d'une synthèse par combustion classique (en four à moufle). En effet, les radiations micro-ondes sont immédiatement absorbées par l'ensemble de l'échantillon et agissent dans tout l'espace, du cœur vers la surface de chaque molécule, conduisant à un chauffage dans la masse alors que dans le cas d'un traitement classique en four à moufle, le chauffage s'effectue par conduction thermique de la surface vers le cœur et non dans tout l'espace. Ces deux modes de chauffage sont schématisés à la Figure 36^[142-143].

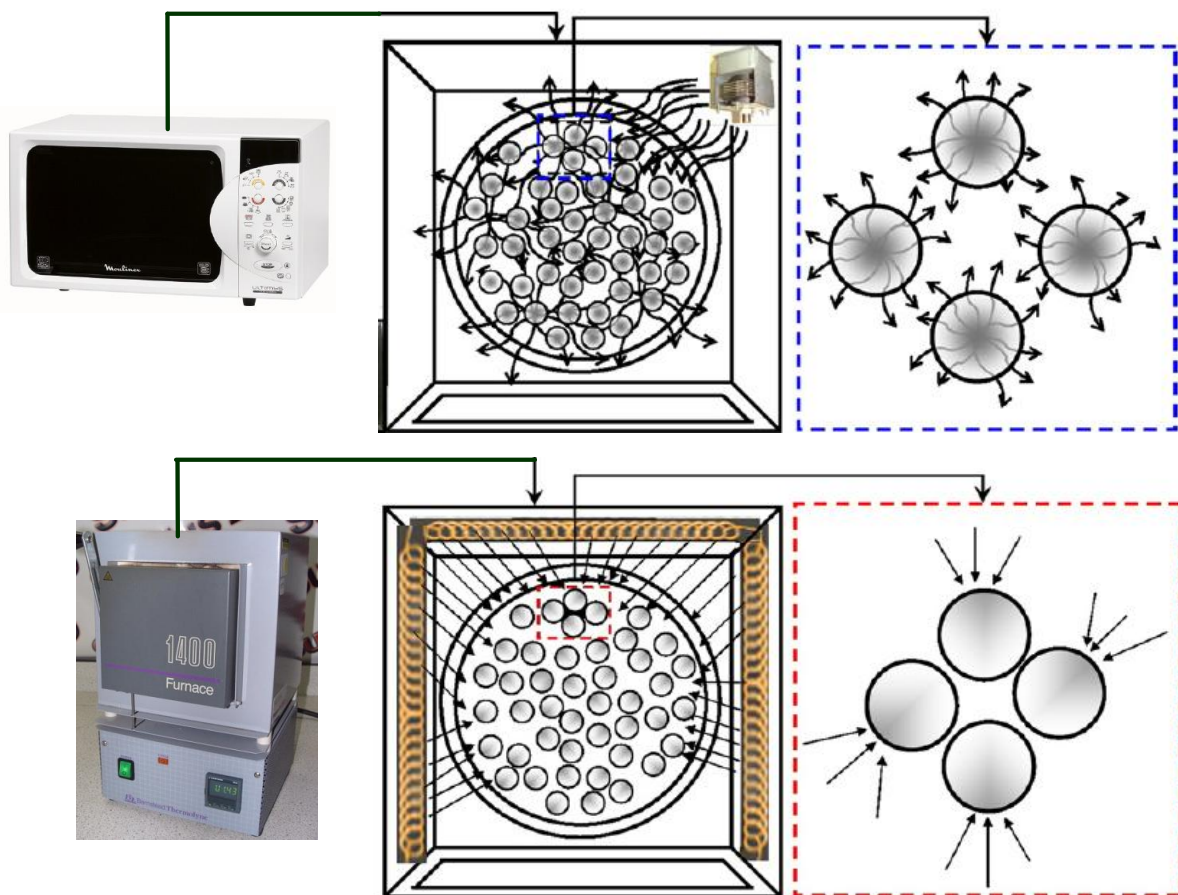


Figure 36 : Direction du flux de chaleur lors d'un chauffage dans un four micro-ondes ou dans un four à moufle

Le procédé de combustion assistée par micro-ondes est utilisé pour produire divers types d'oxydes parmi lesquels des aluminates luminescents comme le YAG : Ce^[144-146] et le BAM : Eu^[147].

De nombreux travaux ont été décrits dans la littérature concernant la synthèse par combustion classique du BAM :Eu^[148-151]. Le comburant organique le plus souvent rencontré est l'urée utilisé dans un rapport molaire urée : nitrates égal à 2,36 :1. Ce rapport est calculé par rapport aux valences oxydantes et réductrices de l'oxydant (nitrates) et du combustible (urée)^[152-153]. La température du four est fixée à 550°C. Certains ont étudié l'influence sur la morphologie obtenue de l'ajout d'additifs dans la solution de précurseurs^[148] ; d'autres se sont intéressés à l'influence du type de comburant organique (urée ou carbohydrazide)^[154] ou encore l'influence du ratio nitrates/combustible^[154].

Ce n'est qu'en 2009 que Chen *et al.*^[143] présentent les premiers résultats prometteurs sur la matrice BAM :Eu élaborée par combustion assistée par micro-ondes. C'est sur ces résultats que nous nous sommes basés pour élaborer notre luminophore bleu.

F- Bilan

Cette partie de mon travail est ainsi dédiée au développement d'un luminophore bleu (BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺) par une voie de synthèse non conventionnelle : la combustion assistée par micro-onde. Nous nous intéressons à la faisabilité de développer des dispositifs permettant la production d'une lumière blanche à partir de la combinaison du rayonnement d'une diode UV ou d'un plasma (VUV), du luminophore bleu synthétisé et d'autres luminophores, vert et rouge par exemple.

VI. Conclusion

Dans le cadre de cette thèse, les travaux menés visent à étudier trois types de dispositifs permettant de générer de la lumière blanche dont deux à partir de diodes électroluminescentes :

- L'association LED bleue/luminophore jaune (YAG :Ce) + autres luminophores (ou réalisation de co-dopages);
- L'association LED UV/luminophores bleu (BAM :Eu), vert et rouge ;
- L'association excitation VUV (type plasma)/ luminophores bleu (BAM :Eu), vert et rouge.

D'une manière générale, les luminophores étudiés sont :

- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG :Ce) pour le luminophore jaune ;
- $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM :Eu) pour le luminophore bleu.

Les voies de synthèse choisies, voie solvothermale et combustion assistée par micro-ondes pour le YAG :Ce et le BAM :Eu respectivement, permettent la synthèse de nanoluminophores ce qui est un atout indéniable pour aller vers la réalisation de revêtements luminescents homogènes auxquels nous sommes également intéressés, notamment leur élaboration sous forme de revêtements composites « polymère/luminophores ».

Dans tous les cas, nous avons cherché à optimiser les formulations pour atteindre une lumière blanche répondant aux exigences de l'éclairage domestique : IRC proche de 100 et température de couleur de l'ordre de 4000K.

Rappelons pour finir que les LEDs blanches commercialisées actuellement sont constituées d'une combinaison LED bleue et luminophores : le luminophore jaune YAG :Ce est toujours associé à d'autres matrices (type sulfure de calcium CaS par exemple) permettant de moduler la température de couleur et d'accéder à des caractéristiques correspondant à la demande du marché de l'éclairage.

CHAPITRE 2

L'ASSOCIATION

LED BLEUE ET

LUMINOPHORES

Table des figures.....	85
Table des tableaux.....	86
I. Introduction.....	87
II. Synthèse de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ et ses dérivés sous forme de poudres	87
A- Protocole de synthèse par voie sol-gel.....	87
B- Protocole de synthèse par voie solvothermale	88
III. Caractérisations des matériaux élaborés par le procédé solvothermal	90
A- Caractérisations de la suspension de YAG :Ce(1%) obtenue en sortie d'autoclave.....	90
B- Caractérisations de la phase YAG :Ce(1%) sous forme de poudre - Influence d'un traitement thermique sur la stabilité de la suspension.....	94
a. Détermination des différentes températures de traitement thermique	94
b. Caractérisations structurales	96
c. Caractérisations morphologiques	101
d. Distribution de taille des particules et mesure du potentiel zêta	105
C- Influence de la concentration initiale en précurseurs métalliques	108
D- Influence d'un traitement thermique en milieu réducteur	110
E- Caractérisations des autres matrices.....	111
a. Caractérisations structurales	112
b. Caractérisations morphologiques	113
IV. Propriétés optiques des différentes formulations sous forme de poudre.....	114
A- Caractéristiques de l'ion Ce^{3+}	114
B- La matrice YAG :Ce (1%)	115
a. Propriétés d'excitation.....	115
b. Propriétés d'émission et rendement quantique sous excitation bleue.....	117
C- Les autres formulations.....	121
a. Propriétés d'excitation.....	121
b. Propriétés d'émission et rendement quantique sous excitation bleue.....	123
c. Composante rouge « hybride ».....	126
V. Simulation colorimétrique à 460 nm.....	127
VI. Revêtements composites	128
A- Elaboration des composites.....	128
B- Propriétés optiques des composites	130
VII. Conclusion	133

Table des figures

Figure 37 : Schéma du protocole de synthèse pour l'élaboration par voie sol-gel de la matrice $Y_3Al_5O_{12}$	88
Figure 38 : Photo de l'autoclave de 1L	89
Figure 39 : Formation des liaisons M-O-M ₂ (M, M ₂ =Al, Y ou Ce) au cours du procédé glycothermal	91
Figure 40 : Photo d'une suspension de YAG :Ce (1%) en sortie de réacteur	91
Figure 41 : Diffractogramme X de la poudre résultant de la suspension initiale étuvée à 80°C	92
Figure 42 : Images MET d'une suspension de nanoparticules de YAG :Ce(1%) en sortie de réacteur	92
Figure 43 : Spectre d'émission de la suspension de YAG :Ce(1%) en sortie de réacteur	93
Figure 44 : Analyse thermogravimétrique sur la poudre résultant de la suspension initiale étuvée à 80°C	95
Figure 45 : Analyse thermogravimétrique des réactifs – acétate d'yttrium hydraté et isopropoxyde d'aluminium	96
Figure 46 : Diffractogrammes X des poudres traitées aux différents traitements thermiques	97
Figure 47 : Spectres infrarouges des poudres traitées aux différents traitements thermiques (spectre IR de la poudre étuvée à 80°C entre 2500-4000 cm ⁻¹ en encart)	98
Figure 48 : Spectres IR-ATR de la poudre de YAG obtenue après un traitement à 370°C et des réactifs – isopropoxyde d'aluminium et acétate d'yttrium hydraté – traités à 370°C	99
Figure 49 : Images MET de (a) la suspension en sortie d'autoclave et des poudres issues des traitements thermiques (b) 80°C, (c) 130°C, (d) 250°C, (e) 370°C, (f) 500°C, (g) 800°C, (h) 1100°C	102
Figure 50 : Schéma du comportement des nanoparticules de YAG en fonction de la température de traitement thermique	103
Figure 51 : Images MEB de poudre de YAG :Ce (1%) (a) 80°C et (b) 1100°C	104
Figure 52 : Images MEB d'une poudre commerciale de YAG :Ce (Phosphor Tech QMK58/F-U1)	104
Figure 53 : Potentiel zêta en fonction du pH des suspensions pour les différents traitements thermiques en milieu aqueux	105
Figure 54 : Taille des particules mesurée pour la poudre résultant de la suspension étuvée à 80°C dispersée dans de l'eau en fonction du pH	106
Figure 55 : Diffractogrammes X des poudres obtenues avec différents taux de charge traitées 4h à 1100°C	108
Figure 56 : Images MET des suspensions obtenues pour un taux de charge de (a,b) 67 g.L ⁻¹ , (c,d) 100 g.L ⁻¹ et (e,f) 133 g.L ⁻¹	109
Figure 57 : Diffractogrammes X de la matrice YAG :Ce (a) traitée 4h à 1100°C et (b) après réduction à 1500°C	110
Figure 58 : Images MEB de la poudre de YAG :Ce après réduction	111
Figure 59 : Diffractogrammes X des poudres résultant des suspensions étuvées (80°C) pour les différentes formulations	112
Figure 60 : Images MET d'une suspension de nanoparticules de YAG :Ce,Pr,Cr en sortie de réacteur	113
Figure 61 : Schéma du diagramme des niveaux d'énergie de Ce ³⁺	114
Figure 62 : Spectre d'excitation de la poudre de YAG :Ce (1%) résultant de la suspension étuvée à 80°C	115
Figure 63 : Spectres d'excitation des poudres de YAG :Ce(1%) (a) traitée 4h à 1100°C, (b) ayant subi une réduction à 1500°C et (c) la poudre commerciale Phosphor Tech (QMK58/F-U1)	116
Figure 64 : Spectres d'émission et rendements quantiques des poudres de YAG :Ce(1%) (a) résultant de la suspension étuvée à 80°C, (b) traitée 4h à 1100°C, (c) ayant subi une réduction à 1500°C et (d) la poudre commerciale Phosphor Tech (QMK58/F-U1) sous excitation bleue (460 nm)	118
Figure 65 : Spectres d'émission des poudres traitées aux différents traitements thermiques sous excitation bleue (460 nm)	119
Figure 66 : Spectres d'excitation des poudres de (a) YAG :Pr, (b) YAG :Ce,Pr, (c) YAG :Ce,Pr,Cr, (d) YAG :Ce,Gd et (e) YAG :Ce	122

Figure 67 : Schéma du diagramme des niveaux d'énergie de Pr^{3+}	122
Figure 68 : Spectres d'émission et rendements quantiques des poudres de (a) YAG :Pr, (b) YAG :Ce,Pr, (c) YAG :Ce,Pr,Cr et (d) YAG :Ce sous excitation bleue (460 nm)	124
Figure 69 : Spectres d'émission et rendements quantiques des poudres traitées 4h à 1100°C de (a) YAG :Ce et (b) YAG :Ce,Gd sous excitation bleue (460 nm)	125
Figure 70 : Spectre d'émission de la composante rouge hybride sous excitation bleue (460 nm)	126
Figure 71 : Photos et condition d'obtention des revêtements composites réalisés.....	130
Figure 72 : Spectres d'émission des revêtements composites élaborés avec YAG :Ce préparé par voie solvothermale + (a) YAG :Pr et (b) composante rouge hybride + alumine sous excitation bleue (460 nm)	131
Figure 73 : Spectres d'émission des revêtements composites élaborés avec YAG :Ce Baikowski + (a) composante rouge hybride et (b) composante rouge hybride + alumine sous excitation bleue (460 nm)	131

Table des tableaux

Tableau 13 : Attribution des bandes d'absorption infrarouges pour la poudre résultant de la suspension étuvée à 80°C	100
Tableau 14 : Relation entre température de traitement thermique, diamètre moyen des particules et pH	107
Tableau 15 : Résultats de la simulation colorimétrique pour une excitation à 460 nm	128
Tableau 16 : Rendements quantiques des composites sous excitation bleue (460 nm).....	132

I. Introduction

Dans le cadre du projet Luminosurf, l'équipe MI de l'ICCF avait en charge l'élaboration de nanoparticules pouvant être redispersées en solution ou de solutions colloïdales luminescentes susceptibles d'être déposées sur de grandes surfaces éclairantes. La matrice de base utilisée dans le cadre du projet « *Luminosurf* » (décrit page 57) est la matrice aluminatée $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopée au cérium trivalent avec une correction de couleur vers le rouge (co-dopage par exemple) élaborée soit par voie sol-gel soit par voie solvothermale. Ce chapitre décrit dans un premier temps la synthèse ainsi que les caractérisations structurales et morphologiques des matériaux élaborés. Puis dans un second temps, les propriétés optiques seront présentées. Pour finir, une partie sera dédiée à la mise en forme de composites luminescents : « luminophores / polymère ».

II. Synthèse de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ et ses dérivés sous forme de poudres

Les matrices étudiées au cours de ce travail de thèse ont été élaborées par des protocoles de chimie douce : voie solvothermale et voie sol-gel. Le travail sur la synthèse sol-gel a été menée par Jérôme Deschamps, post-doctorant recruté sur le projet « *Luminosurf* ». Personnellement, je me suis plus particulièrement intéressée à la synthèse par voie solvothermale, c'est pour cette raison que cette dernière sera plus particulièrement explicitée. La voie sol-gel, largement étudiée dans le cadre de la thèse d'Audrey Potdevin^[89], sera ici décrite rapidement.

A- Protocole de synthèse par voie sol-gel

Le mode opératoire suivi pour l'élaboration de la matrice YAG par voie sol-gel est schématisé sur la Figure 37. Les caractérisations structurales, morphologiques et optiques du matériau obtenu après traitement thermique sont présentées en Annexe A page 208.

De façon à éviter toute altération des précurseurs et intermédiaires réactionnels, ces derniers étant particulièrement sensibles à l'humidité, toutes les manipulations sont réalisées sous atmosphère inerte d'argon. De plus, les pesées sont effectuées dans une boîte à gants. Enfin, les précurseurs et les solvants utilisés au cours des synthèses sont anhydres.

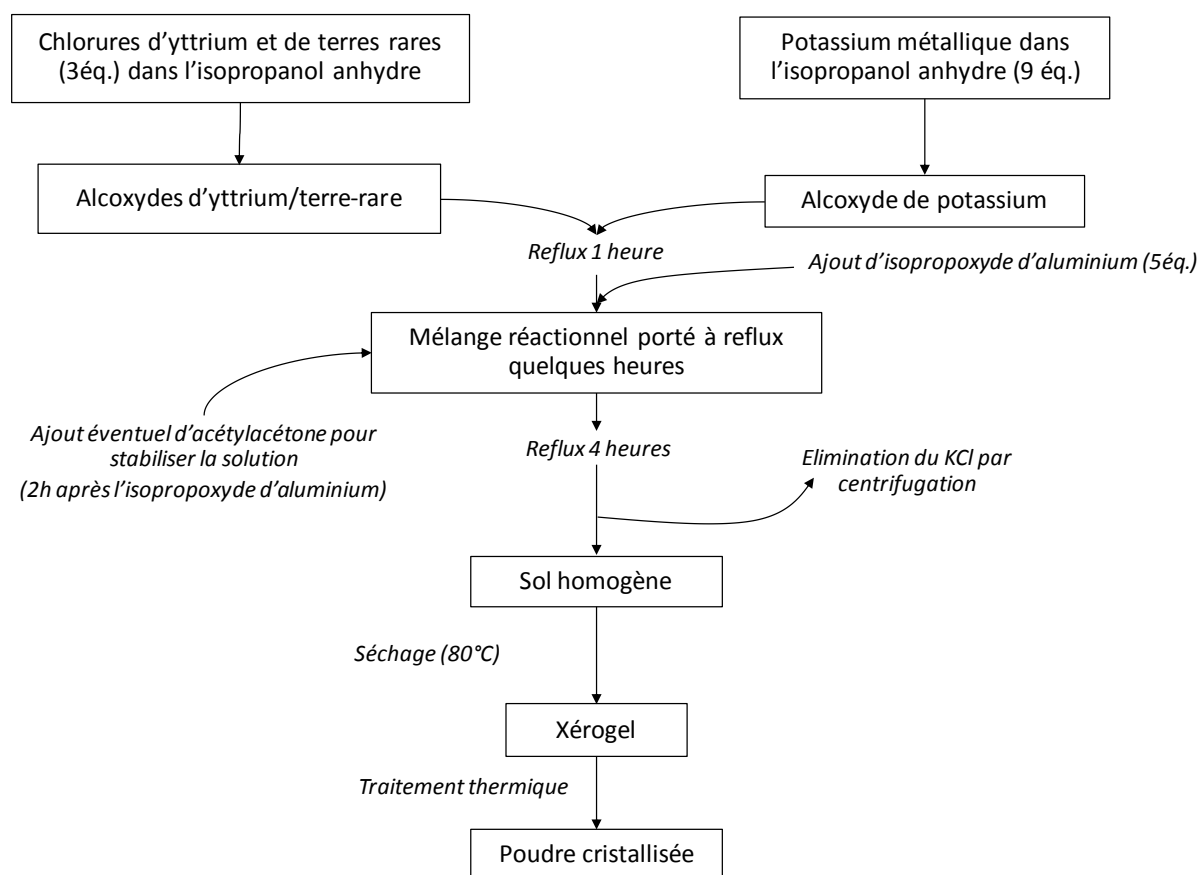


Figure 37 : Schéma du protocole de synthèse pour l'élaboration par voie sol-gel de la matrice $Y_3Al_5O_{12}$

Dans le cas de cette voie de synthèse, le pourcentage de cérium conduisant aux meilleures propriétés optiques sous excitation bleue a été déterminé comme étant 1% molaire^[89], soit une matrice de formulation $Y_{2,97}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$. Aussi, les synthèses réalisées par voie solvothermale ont également, dans un premier temps, été basées sur ce pourcentage.

B- Protocole de synthèse par voie solvothermale

Les synthèses réalisées par voie solvothermale sont basées sur les travaux de Nyman *et al.*^[100].

Les précurseurs métalliques, isopropoxyde d'aluminium $[Al(OCH(CH_3)_2)_3]$, acétates d'yttrium $[Y(CH_3COO)_3, x H_2O]$ et de terres rares $[M(CH_3COO)_3, x H_2O]$, sont pesés en proportions stœchiométriques, broyés intimement puis ajoutés à un mélange de glycols : 90% 1,4-Butanediol (BD) / 10% Diéthylèneglycol (DEG). L'ensemble est homogénéisé pendant 2h30 à température modérée ($\sim 50^\circ C$) avant d'être introduit dans un autoclave, porté à 225°C pendant 5 jours. Notons que les précurseurs métalliques utilisés dépendent de la composition finale de la matrice hôte mais aussi de l'ion activateur choisi. Le rôle des solvants glycols est explicité en page 90 de ce mémoire.

Dans le cadre du projet « *Luminosurf* », des quantités importantes de poudre (une dizaine de grammes) étaient demandées par les autres membres du consortium pour réaliser notamment l'optimisation des dépôts. Notre équipe a ainsi acquis un réacteur de 1L présenté à la Figure 38 sur les fonds propres au projet. Ce dernier permet l'agitation du système et un contrôle précis de la température et de la pression.



Figure 38 : Photo de l'autoclave de 1L

Les synthèses sont réalisées avec un taux de remplissage de l'autoclave d'environ 0,6 (soit un volume de 600 mL) et la concentration initiale en précurseurs métalliques est de 67 g.L^{-1} . Il est important de respecter le volume introduit et le taux de charge initial car ils participent à la détermination de la pression à l'intérieur du dispositif.

Dans notre cas, pour un taux de remplissage de 0,6 et une concentration initiale en précurseurs métalliques de 67 g.L^{-1} , la pression atteinte lors d'une synthèse, en fin de réaction (au bout des 5 jours), est de l'ordre de 15 bars.

III. Caractérisations des matériaux élaborés par le procédé solvothermal

Les poudres élaborées par le procédé solvothermal selon le protocole détaillé précédemment ont été caractérisées par plusieurs techniques. Ces caractérisations sont destinées à analyser le processus de cristallisation ainsi que les propriétés morphologiques et structurales de nos composés. La plupart des caractérisations présentées dans cette partie ont été réalisées sur la matrice YAG dopée avec un 1% molaire de cérium trivalent, noté YAG :Ce(1%) par la suite.

La morphologie des poudres obtenues sera étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique à transmission (MET). Dans le but de mettre en évidence l'influence du protocole de synthèse sur la morphologie, une comparaison avec un YAG :Ce commercial obtenu par voie solide sera réalisée (référence QMK58/F-U1 de chez Phosphor Tech). Les clichés de MEB ont été réalisés à la plateforme technologique CASIMIR (Aubière) avec Anne-Marie Gélinaud. En ce qui concerne les clichés MET, ils ont été effectués au Centre Imagerie Cellulaire Santé (CICS) de la faculté de médecine et pharmacie (Clermont-Ferrand, Université d'Auvergne) avec Christelle Blavignac.

A- Caractérisations de la suspension de YAG :Ce(1%) obtenue en sortie d'autoclave

Commençons par nous intéresser au mécanisme mis en jeu lors de ce procédé. La réaction glycothermale utilisée ici se déroule en plusieurs étapes (schématisées à la Figure 39)^[99] :

- (1) les molécules de solvant 1,4-BD et DEG réagissent avec les précurseurs métalliques M (M=Al, Y ou Ce) pour former des précurseurs glycoxydes ;
- (2) ces précurseurs cyclisent et permettent la libération de M-OH ;
- (3) M-OH réagit ensuite avec un autre précurseur métallique M₂ (M₂= Al, Y ou Ce) pour former une liaison M-O-M₂.

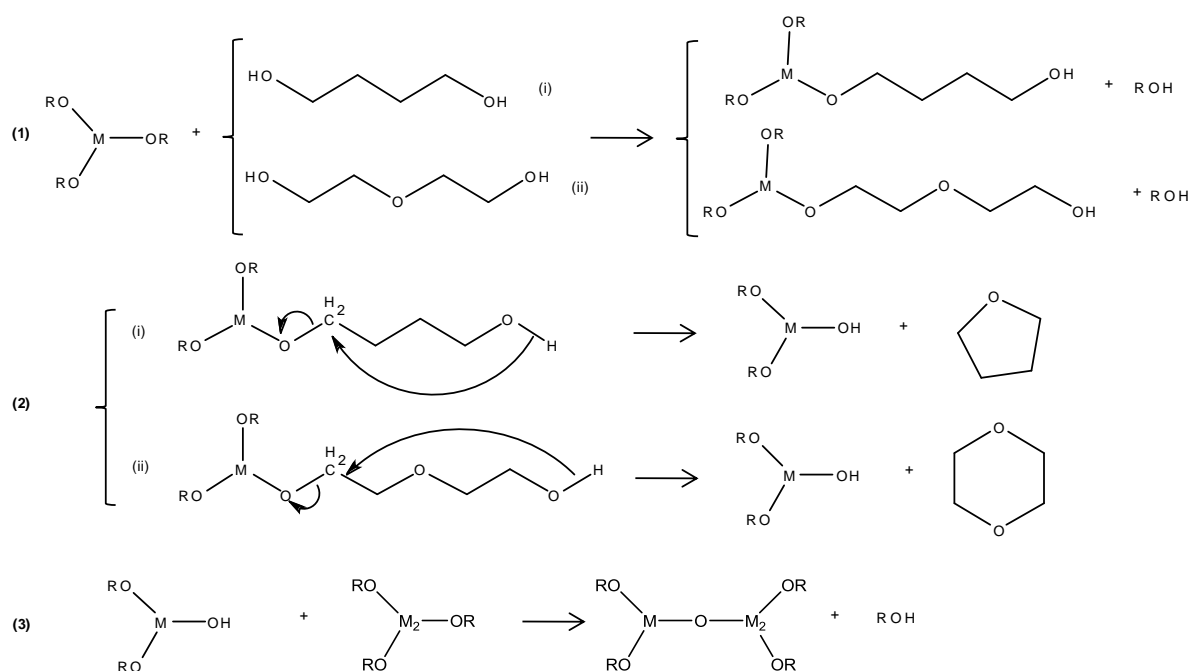


Figure 39 : Formation des liaisons M-O-M₂ (M, M₂=Al, Y ou Ce) au cours du procédé glycothermal

Ce procédé glycothermal réalisé à basse température (225°C) conduit, en sortie de réacteur, à l'obtention d'une suspension translucide stable et caractérisée par une luminescence vert-jaune sous excitation à 365 nm comme le montre la photo de la Figure 40.



Figure 40 : Photo d'une suspension de YAG :Ce (1%) en sortie de réacteur

Nous avons réalisé une analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) pour vérifier la nature de la phase synthétisée. Pour ce faire, nous avons étuvé la suspension obtenue en sortie d'autoclave (plusieurs jours à 80°C). Le diffractogramme de rayons X obtenu est présenté sur la Figure 41.

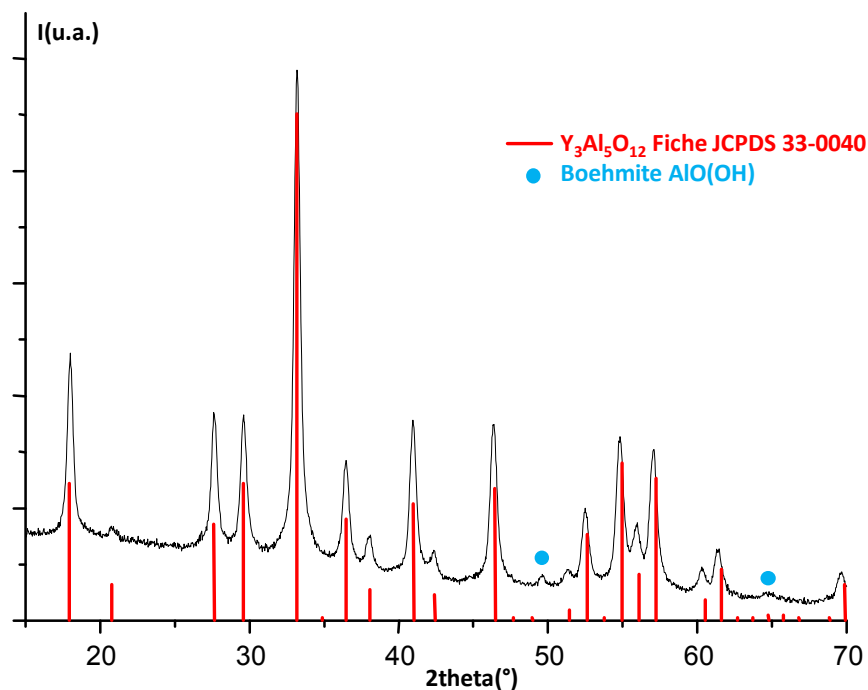


Figure 41 : Diffractogramme X de la poudre résultant de la suspension initiale étuvée à 80°C

Le diffractogramme X expérimental enregistré montre que la poudre résultant de la suspension étuvée à 80°C correspond majoritairement à la phase YAG (fiche JCPDS n° 33-0040) bien cristallisée. On observe également la présence d'une phase parasite, la boehmite AlO(OH) . Cette coexistence de phase a déjà été mise en évidence par d'autres auteurs^[95, 155].

D'un point de vue morphologique, la Figure 42 présente des images MET en mode haute résolution (HR) de la suspension obtenue en sortie d'autoclave.

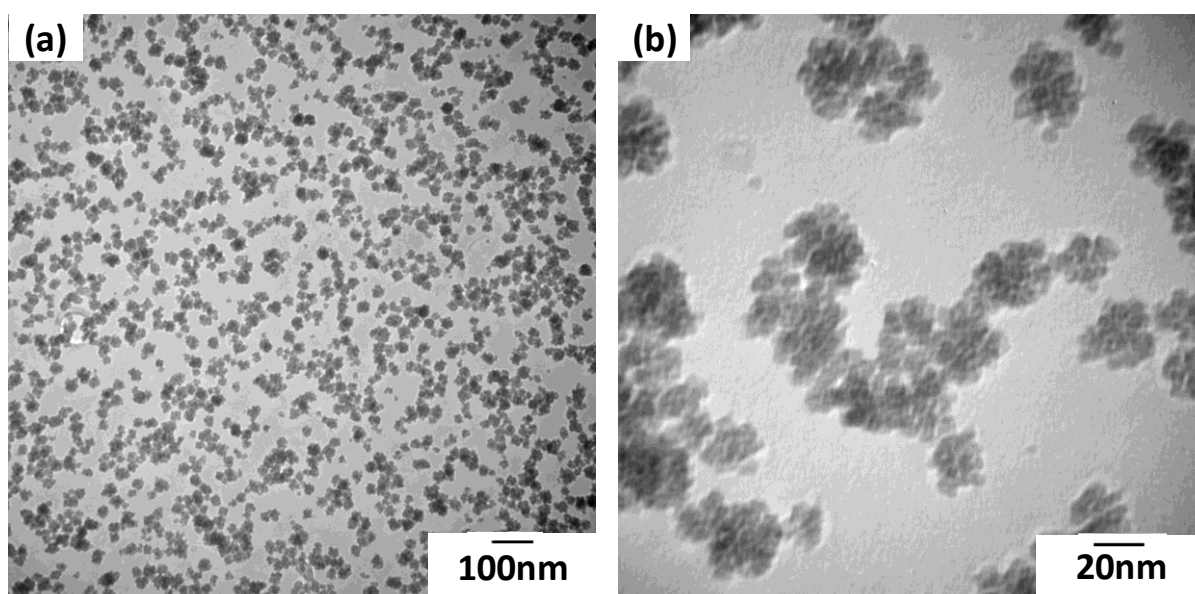


Figure 42 : Images MET d'une suspension de nanoparticules de YAG :Ce(1%) en sortie de réacteur

On observe des nanoparticules (NPs) de granulométrie définie et dispersées de manière homogène dans le milieu de synthèse (1,4-BD/DEG) (Figure 42a). Les NPs primaires sont de forme sphérique et présentent un diamètre moyen compris entre 5 et 10 nm (Figure 42b). Ces NPs primaires se regroupent spontanément en agrégats de taille comprise entre 20 et 35 nm (Figure 42b).

Pour compléter cette étude sur la détermination de taille, des mesures ont été réalisées par Diffusion Dynamique de la Lumière. Le diamètre moyen des particules déterminé par cette technique (en nombre) est de l'ordre de 30 nm. Cette valeur est en accord avec les observations réalisées en MET et correspond à la taille des agrégats. Le potentiel zêta associé, déterminé au moyen du même appareil, est de l'ordre de +60 mV, ce qui prouve que la suspension de NPs est très stable (Ces techniques seront détaillées plus précisément dans le paragraphe III. B-d page 105 de ce chapitre).

Si on s'intéresse rapidement aux propriétés optiques de la suspension, le spectre d'émission de cette dernière, réalisé à température ambiante sous excitation bleue et montré à la Figure 43, présente une large bande d'émission avec un maximum localisé vers 550 nm. Elle est attribuée, comme nous le verrons dans la suite du manuscrit, aux transitions électroniques entre l'état de plus basse énergie du niveau excité $5d$ (2D) et le niveau fondamental du Ce^{3+} ($4f - ^2F_{5/2} ; ^2F_{7/2}$)^[12].

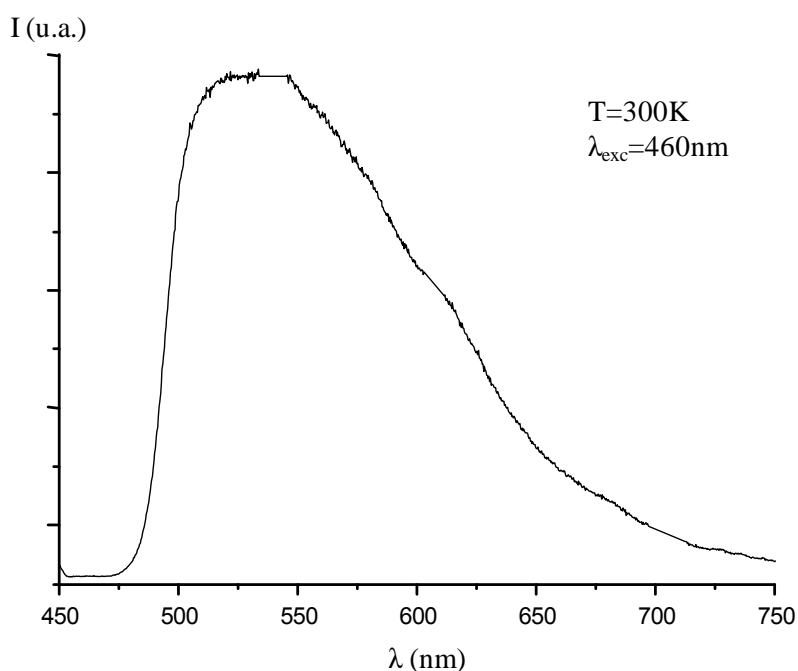


Figure 43 : Spectre d'émission de la suspension de YAG :Ce(1%) en sortie de réacteur

En résumé :

Le procédé solvothermal réalisé en autoclave dans des solvants glycols, possédant des températures d'ébullition élevées, présente les point forts suivants^[156] :

- Les molécules des solvants glycols s'arrangent à la surface des particules et limitent ainsi la croissance de ces dernières, conduisant à la formation de nanoparticules ;
- La phase YAG est obtenue de façon quasi pure à une température relativement basse (225°C) par rapport aux techniques classiques de céramisation (1500°C) ;
- Une suspension colloïdale stable avec une dispersibilité élevée est directement obtenue par ce procédé.

B- Caractérisations de la phase YAG :Ce(1%) sous forme de poudre - Influence d'un traitement thermique sur la stabilité de la suspension

Dans le but d'étudier plus finement les poudres issues des suspensions obtenues par la synthèse glycothermale, nous avons cherché à éliminer les solvants organiques de synthèse. Pour ce faire, nous avons étudié l'influence d'un post traitement thermique sur notre matériau. L'influence de ce traitement sur les propriétés structurales et morphologiques des nanopoudres de YAG a été suivie par DRX, spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (IR-ATR), MEB et MET. Nous nous sommes également intéressés à la stabilité des suspensions en milieu aqueux en fonction du pH au moyen notamment du suivi du potentiel zêta. Le but de cette étude était de déterminer la taille limite de cristallites autorisant une re-dispersion stable et homogène des particules en milieu aqueux de pH variable, permettant aussi d'utiliser ces suspensions pour réaliser des revêtements.

a. Détermination des différentes températures de traitement thermique

Afin de déterminer les températures permettant d'éliminer les groupements organiques (provenant des solvants de synthèse ou des réactifs), nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique (ATG) de la poudre résultant de la suspension étuvée (80°C). Ces résultats sont présentés à la Figure 44. Les conditions expérimentales sont détaillées en Annexe E page 217.

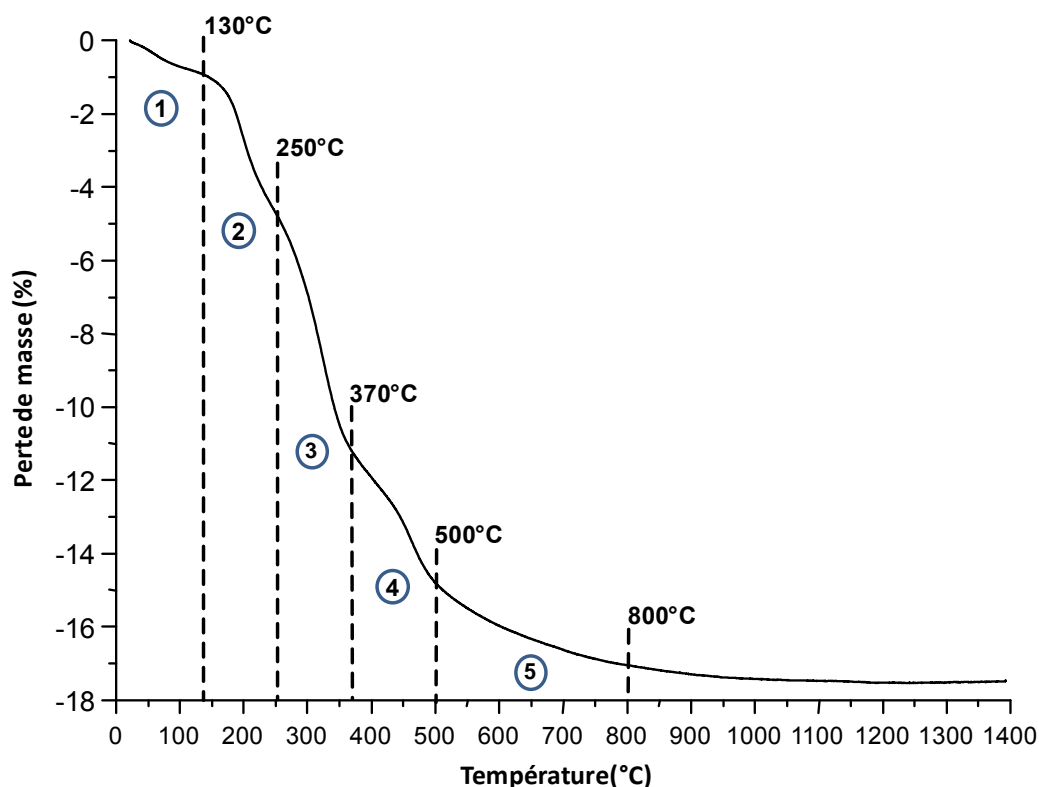


Figure 44 : Analyse thermogravimétrique sur la poudre résultant de la suspension initiale étuvée à 80°C

On observe une perte totale de masse de l'ordre de 17,5% se déroulant en cinq étapes : une première perte de masse entre 25 et 130°C ; une seconde entre 130 et 250°C ; une troisième entre 250 et 370°C ; une quatrième entre 370 et 500°C et enfin une dernière entre 500 et 800°C. Ces pertes de masse seront notées respectivement 1, 2, 3, 4 et 5 dans la suite.

Ces étapes correspondent à la perte des espèces organiques encore présentes suite à un séchage de la suspension à basse température (80°C). Les deux premières pertes de masse (1 et 2) peuvent être attribuées à la disparition des résidus de solvants organiques de synthèse. En effet, les deux co-solvants glycols, 1,4-BD et DEG, présentent tous deux des hauts points d'ébullition : 235 et 245°, respectivement. Les pertes de masse suivantes (3 à 5), quant à elles, proviennent sans doute de la présence de résidus liés aux précurseurs métalliques. Comme le montre la Figure 45, présentant les ATG des réactifs utilisés, l'acétate d'yttrium hydraté et l'isopropoxyde d'aluminium ; ils présentent une décomposition thermique se déroulant jusqu'à des températures de 800 et 600°C, respectivement. L'ensemble des hypothèses réalisées ici seront vérifiées par spectroscopie infrarouge dans la suite de ce chapitre.

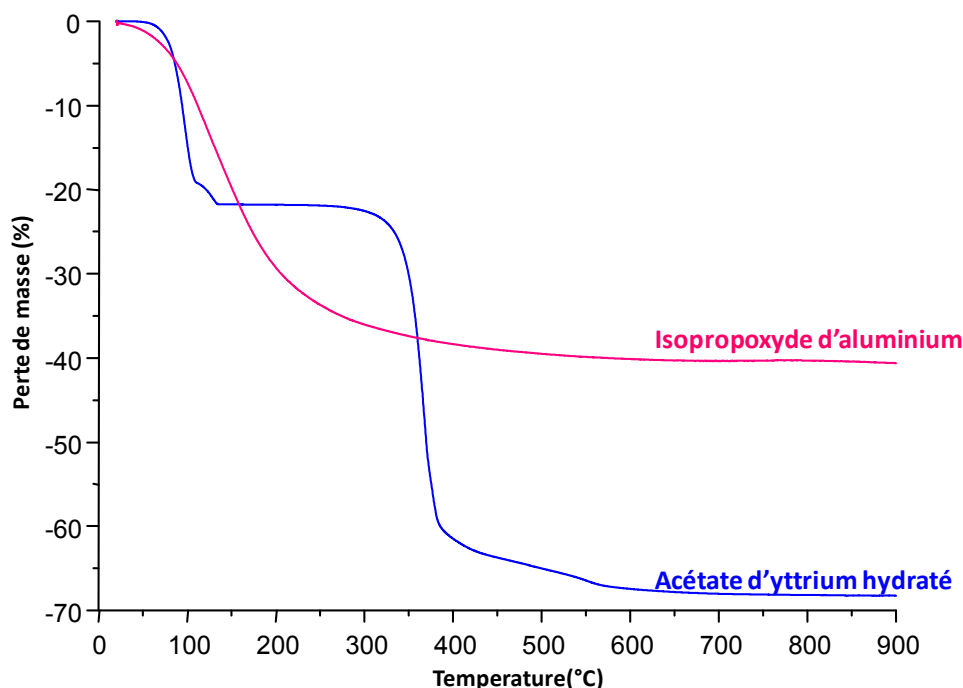


Figure 45 : Analyse thermogravimétrique des réactifs – acétate d'yttrium hydraté et isopropoxyde d'aluminium

A la vue du comportement thermique de la nanopoudre de YAG, nous avons choisi d'étudier la cristallisation et la morphologie des poudres obtenues suite aux traitements thermiques suivants : 130, 250, 370, 500 et 800°C, correspondant aux différentes étapes de perte de masse. Nous avons également choisi d'étudier la température de 1100°C pour voir s'il existe une évolution, en termes de cristallisation, morphologie, tailles de particules ou potentiel zêta, après la dernière perte de masse observée en ATG. Pour les traitements réalisés à une température $\leq 250^\circ\text{C}$, la suspension sera placée dans une étuve (pendant plusieurs jours, temps nécessaire pour que la suspension soit séchée) alors que pour les autres traitements thermiques, soit $T \geq 370^\circ\text{C}$, les traitements seront réalisés en four tubulaire à partir de la poudre résultant de la suspension étuvée à 80°C. Pour 800 et 1100°C, la durée du traitement est fixée à 4h alors que pour les autres il durait 62h (durée nécessaire pour sécher totalement la suspension à 250°C).

b. Caractérisations structurales

Le processus de cristallisation de notre matériau a été étudié par DRX. Les diffractogrammes X enregistrés pour chaque traitement thermique réalisé et cité précédemment sont présentés sur la Figure 46.

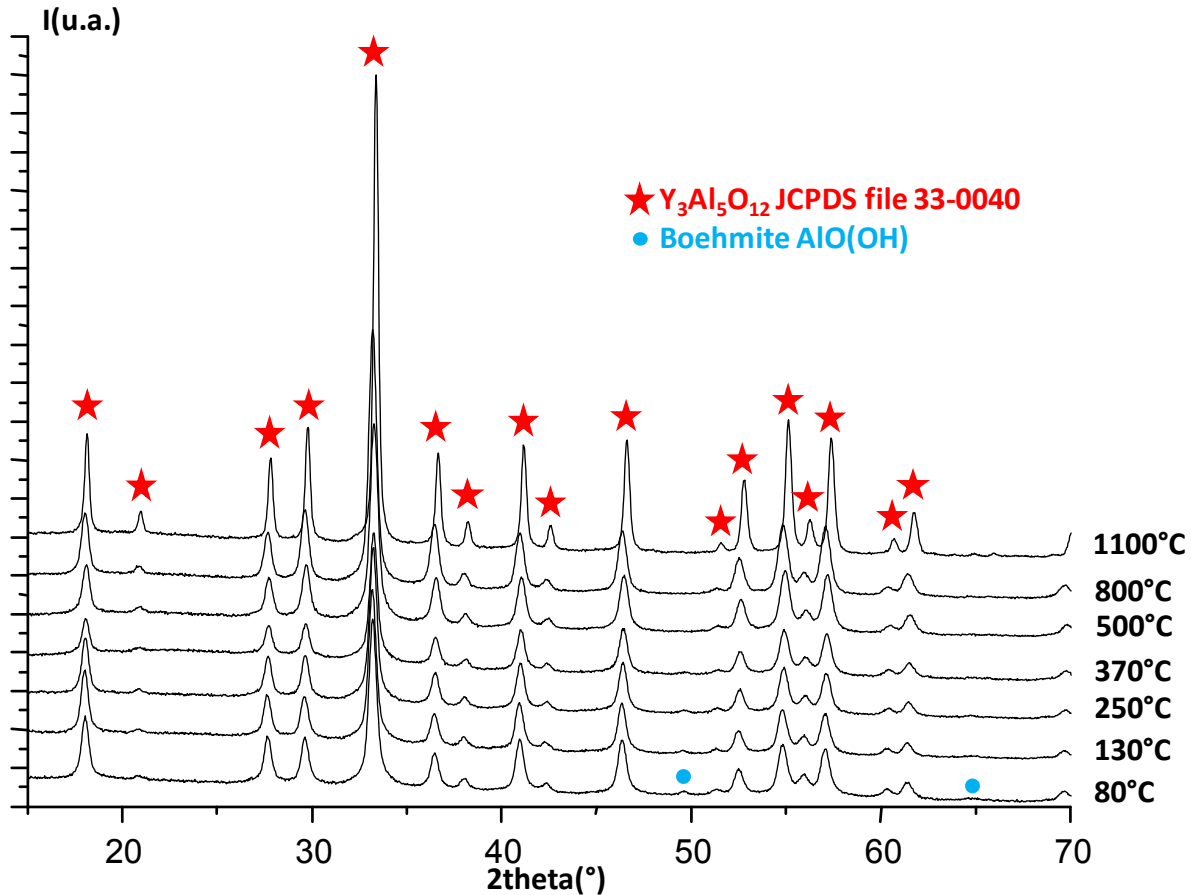


Figure 46 : Diffractogrammes X des poudres traitées aux différents traitements thermiques

Quel que soit le traitement thermique réalisé, la majorité des pics de diffraction peuvent être attribués à la phase YAG. On note la coexistence de la phase Boehmite qui disparaît totalement à partir d'une température de 500°C. L'accroissement de la température de traitement entraîne une augmentation de la cristallisation de la phase YAG qui se traduit sur les diffractogrammes X par un accroissement de l'intensité des raies diffractées. Cette meilleure cristallinité est liée aux conditions de traitement thermique.

Nous avons également estimé la taille des cristallites de nos échantillons en fonction de la température de traitement thermique, en nous basant sur l'équation de Scherrer^[157] :

$$\langle D \rangle = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} \cdot \cos \theta}$$

où $\langle D \rangle$ est le diamètre moyen des cristallites (Å), k est un facteur de forme fonction de la forme des cristallites (dans notre cas, nous prendrons $k=0,9$), λ est la longueur d'onde générée par le tube de rayons X (dans notre cas, $\lambda=1,5406\text{Å}$ correspondant à la raie K_α du cuivre), ε correspond à la largeur à

mi-hauteur du pic localisé à l'angle 2θ . ϵ doit toujours être corrigée de la contribution liée à l'instrument et notée ϵ_0 : cette contribution expérimentale est mesurée au moyen d'un composé standard ayant une microstructure ne donnant lieu à aucun élargissement. Nous avons utilisé comme standard, un échantillon de silice très cristallisée. Le pic choisi pour réaliser les calculs est celui localisé aux alentours de 33° (2θ) en raison de sa forte intensité et de son non recouvrement avec d'autres pics de diffraction.

Après calculs, nous trouvons pour tous les traitements thermiques une taille de cristallites de l'ordre de 17-18 nm sauf pour celui réalisé à 1100°C , pour lequel le calcul donne un diamètre moyen de 28 nm.

Nous avons également étudié par spectroscopie IR-ATR l'ensemble de ces poudres obtenues après traitement thermique. Les résultats sont présentés à la Figure 47.

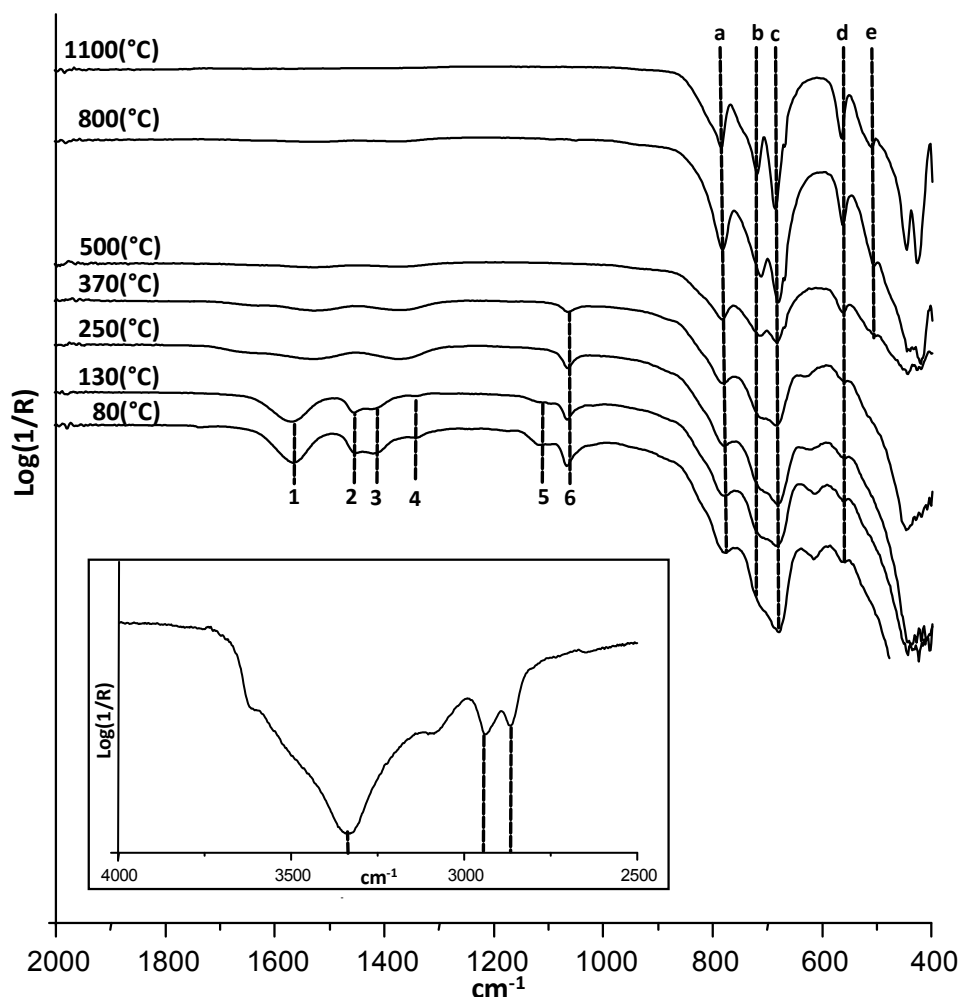


Figure 47 : Spectres infrarouges des poudres traitées aux différents traitements thermiques (spectre IR de la poudre étuvée à 80°C entre $2500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ en encart)

Pour les traitements réalisés à 80 et 130°C, les bandes d'absorption localisées à 1420 et 1565 cm^{-1} (bandes 3 et 1) sont attribuées aux modes de vibration d'étirement symétrique et asymétrique, respectivement, des groupements carboxyles provenant des précurseurs. Elles sont caractéristiques de groupements carboxyles arrangés à la surface de particules d'ions métalliques. Les bandes localisées à ~ 1455 et 1342 cm^{-1} (bandes 2 et 4) correspondent respectivement au cisaillement et à l'agitation hors du plan des groupes CH_2 et celles localisées à $\sim 1065 \text{ cm}^{-1}$ (bande 6) proviennent de l'étirement des liaisons C-O : ces bandes confirment la présence de groupements provenant des précurseurs métalliques^[97]. La bande localisée à 1115 cm^{-1} (bande 5) provient quant à elle des étirements des liaisons C-O et C-C des résidus de solvants de synthèse (1,4-BD et DEG). Les bandes situées à ~ 3335 , 2940 et 2865 cm^{-1} (cf. encart de la Figure 47 présentant le spectre IR entre 2500 et 4000 cm^{-1} de la poudre résultant de l'étuvage de la suspension à 80°C) sont également attribuées à ces résidus de solvants.

A partir du traitement thermique à 250°C, les bandes d'absorption infrarouge localisées entre 1250 et 1750 cm^{-1} (bandes notées 1 à 4) sont modifiées. On observe désormais trois bandes à 1370 , 1520 et 1650 cm^{-1} que nous attribuons aux groupes provenant des précurseurs. En effet, nous avons réalisé un traitement thermique à 370°C, reproduisant celui réalisé sur la poudre de YAG, des deux réactifs majoritaires, isopropoxyde d'aluminium et acétate d'yttrium hydraté ; puis nous avons ensuite analysé la poudre obtenue par spectroscopie IR. Les résultats sont montrés sur la Figure 48.

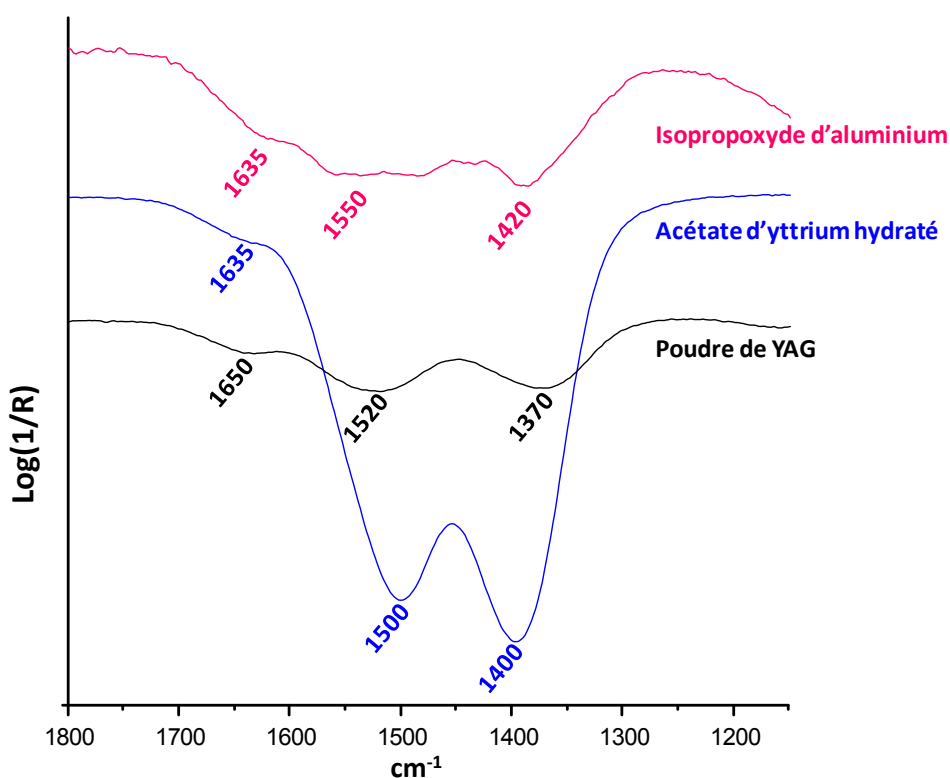


Figure 48 : Spectres IR-ATR de la poudre de YAG obtenue après un traitement à 370°C et des réactifs – isopropoxyde d'aluminium et acétate d'yttrium hydraté – traités à 370°C

On constate que les réactifs, traités à 370°C, présentent chacun trois bandes d'absorption : 1400, 1500 et 1635 cm^{-1} pour l'acétate d'yttrium hydraté et 1420, 1550 et 1635 cm^{-1} pour l'isopropoxyde d'aluminium. La poudre de YAG traitée à 370°C, quant à elle, présente dans cette région également trois bandes d'absorption (1370, 1520 et 1650 cm^{-1}) légèrement décalées par rapport à celles des réactifs. Ce petit décalage peut être expliqué par le fait que les réactifs présentés ici n'ont pas subi de traitement en autoclave, contrairement à la poudre de YAG.

Si l'on s'intéresse désormais aux bandes d'absorption localisées dans la région 400-850 cm^{-1} (bandes notées de a à e), elles correspondent aux vibrations des liaisons M-O (M=Y ou Al) dans la matrice YAG^[97]. A partir d'une température de traitement thermique de 500°C, seules ces bandes de vibrations inorganiques sont observées. Plus la température de traitement thermique augmente, plus ces bandes deviennent intenses prouvant l'amélioration de la cristallinité et une organisation locale mieux définie.

Le Tableau 13 regroupe les bandes d'absorption organiques et inorganiques rencontrées précédemment, ainsi que leurs attributions, pour la poudre résultant de la suspension étuvée à 80°C :

N° de la bande d'absorption	cm^{-1}	Attribution [*)
1	1565	ν^a (COO)
2	1455	sr(CH ₂)
3	1420	ν^s (COO)
4	1342	w(CH ₂)
5	1115	ν (C-O) / ν (C-C)
6	1065	ν (C-O)
a	505	ν (Y-O)
b	563	ν (Y-O)
c	683	ν (Al-O)
d	717	ν (Y-O)
e	783	ν (Al-O)
[*] ν , étirement ; w, agitation hors du plan ; sr, cisaillement ; a, mode asymétrique ; s, mode symétrique		

Tableau 13 : Attribution des bandes d'absorption infrarouges pour la poudre résultant de la suspension étuvée à 80°C

Cette étude par spectroscopie IR confirme ainsi les observations réalisées suite à l'analyse ATG : les pertes de masse se déroulant après 250°C sont bien liées aux précurseurs métalliques utilisés.

c. Caractérisations morphologiques

Chaque poudre résultant des différents traitements thermiques a été caractérisée par MET-HR.

Pour rappel, la suspension en sortie d'autoclave correspond à une suspension stable de NPs de granulométrie définie dispersées de manière homogène dans le milieu de synthèse (cf. Figure 42 page 92). Les NPs primaires sont de forme sphérique, présentent un diamètre moyen compris entre 5 et 10 nm et se regroupent en agrégats de taille comprise entre 20 et 35 nm. Une image MET de cette suspension est montrée à la Figure 49a. Cette figure présente également les images MET correspondant à tous les traitements thermiques réalisés au cours de cette étude (Figure 49b à 49h). Ces images ont été réalisées sur les poudres traitées thermiquement et redispersées dans de l'eau à pH acide, nous verrons pourquoi dans le paragraphe suivant.

On observe que les poudres ayant subi un traitement thermique à une température inférieure à 500°C présentent une morphologie similaire à celle observée pour la suspension en sortie d'autoclave : des NPs primaires de 5-10 nm regroupées en agrégats de 20-35 nm. A partir de 500°C (Figure 49f), les particules primaires ne sont plus discernables et commencent à fusionner au sein des agrégats. A partir de 800°C, on observe la coalescence des agrégats conduisant pour 1100°C à l'observation du frittage de ces agrégats.

La Figure 50 résume de façon schématisée ces différences étapes associées au changement de morphologie en fonction des traitements thermiques réalisés.

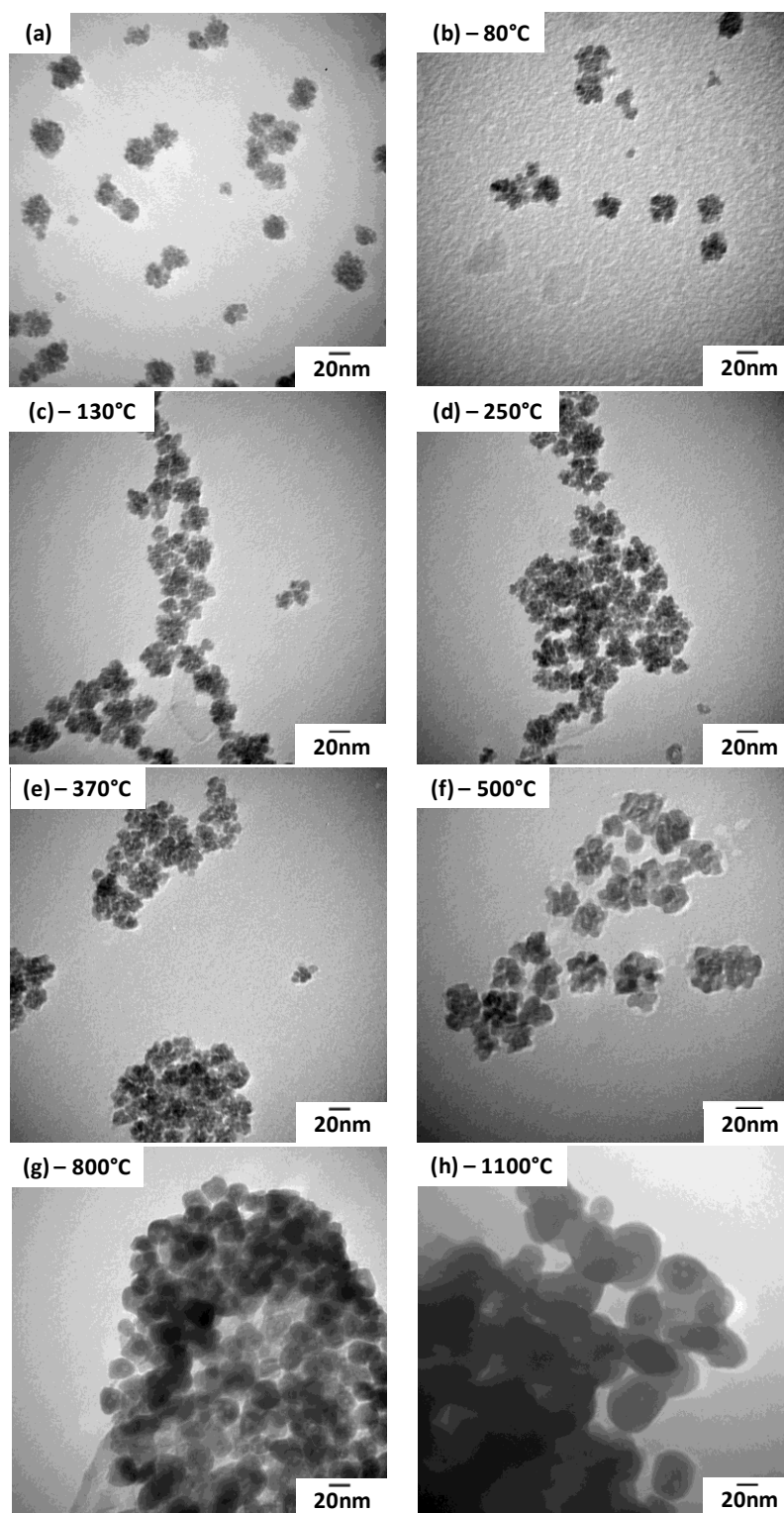


Figure 49 : Images MET de (a) la suspension en sortie d'autoclave et des poudres issues des traitements thermiques (b) 80°C, (c) 130°C, (d) 250°C, (e) 370°C, (f) 500°C, (g) 800°C, (h) 1100°C

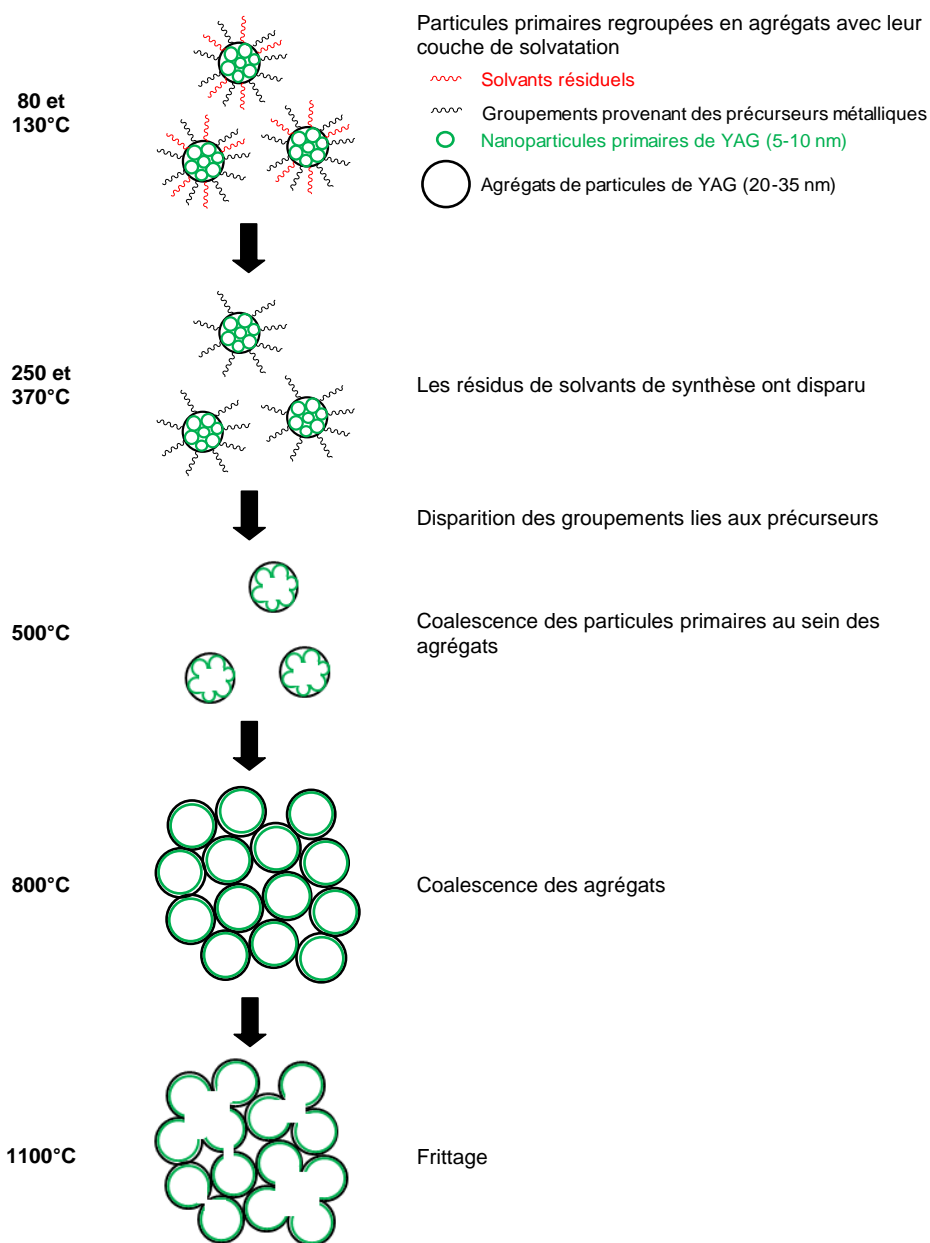


Figure 50 : Schéma du comportement des nanoparticules de YAG en fonction de la température de traitement thermique

Ces observations réalisées par MET ont également été confirmées par MEB. La Figure 51 présente les images MEB obtenues pour la poudre résultant de la suspension étuvée à 80°C et la poudre traitée à 1100°C.

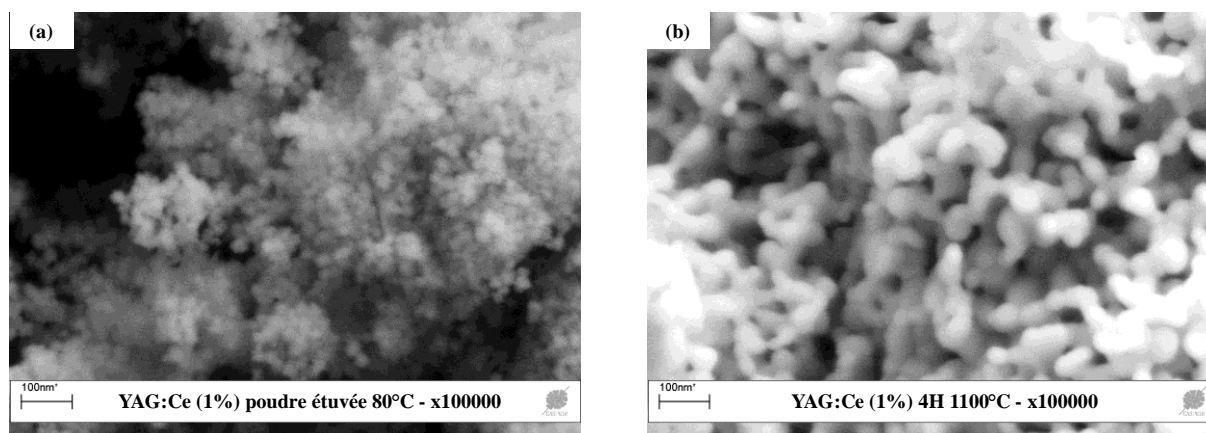


Figure 51 : Images MEB de poudre de YAG :Ce (1%) (a) 80°C et(b) 1100°C

On observe pour la poudre résultant de la suspension étuvée, des particules sphériques de diamètre de l'ordre de 30 nm correspondant aux particules coalescentes présentées précédemment. Pour la poudre traitée à 1100°C, l'image présentée ci-dessus confirme bien le frittage des particules.

Nous avons désiré comparer notre échantillon avec une poudre de YAG :Ce commerciale. La Figure 52 présente les images MEB obtenues sur la poudre QMK58/F-U1 commercialisée par Phosphor Tech.

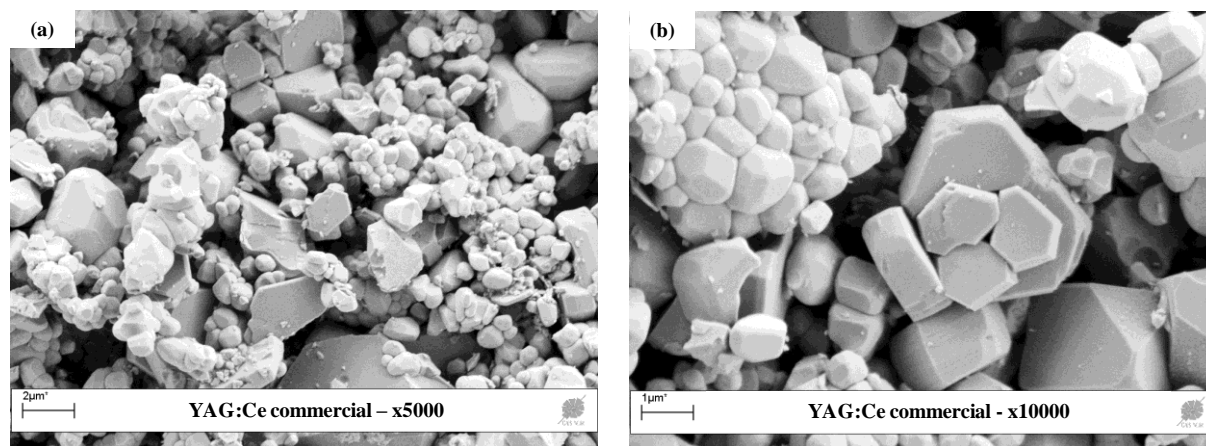


Figure 52 : Images MEB d'une poudre commerciale de YAG :Ce (Phosphor Tech QMK58/F-U1)

Ce matériau a probablement été synthétisé par une technique classique de céramisation, après plusieurs heures de calcination à hautes températures (>1300 °C). En effet, on observe des particules de taille micrométrique très bien cristallisées (facettées). L'échantillon est dense et très polydisperse. Ce genre de poudre, de morphologie très différente de celle élaborée par voie solvothermale, ne peut pas être dispersé facilement dans un solvant en vue d'élaborer des revêtements luminescents homogènes.

d. Distribution de taille des particules et mesure du potentiel zêta

Le diamètre hydrodynamique et la charge de surface (ou potentiel zêta) des nanoparticules de YAG en solution aqueuse ont été étudiés au moyen d'un même appareil (Zetasizer Nano ZS, Malvern) par diffusion dynamique de la lumière (DDL) et étude de la mobilité électrophorétique, respectivement.

La DDL permet de mesurer le mouvement brownien des particules et le relie à la taille. Le potentiel zêta d'une dispersion colloïdale correspond quant à lui à la mesure des répulsions électrostatiques entre les particules et peut être utilisé comme un indicateur de la stabilité de la dispersion. Une dispersion peut être qualifiée de stable si le potentiel zêta ζ est $> |20|$ mV. En ce qui concerne les particules, on parle d'agrégats (liaisons fortes entre les particules liées au frittage par exemple) et d'agglomérats (liaison plus faibles de Van der Waals). Des agglomérats en solution peuvent être cassés, permettant ainsi la séparation des particules primaires le constituant (par des méthodes comme la sonification par exemple), alors que des agrégats ne peuvent pas être dissociés^[158]. Ces techniques sont détaillées de manière plus complète dans l'Annexe E page 219).

La stabilité des suspensions aqueuses a ainsi été étudiée en réalisant des mesures du potentiel zêta ζ en fonction du pH. Les résultats obtenus pour les cinq traitements thermiques permettant la dispersion sont présentés à la Figure 53. Au préalable, les suspensions ont été sonifiées de manière à casser les agglomérats.

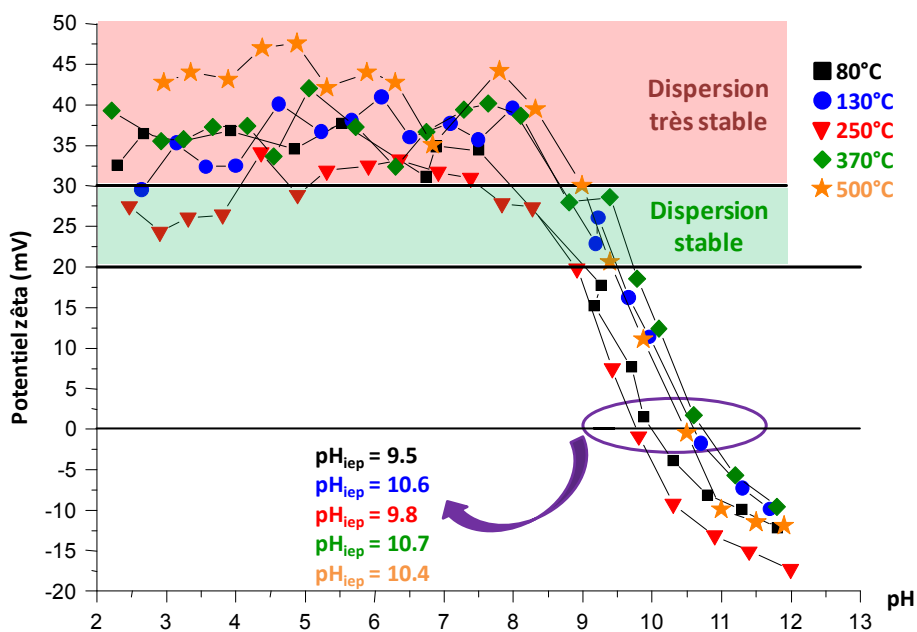


Figure 53 : Potentiel zêta en fonction du pH des suspensions pour les différents traitements thermiques en milieu aqueux

Une suspension étant qualifiée de stable si elle présente un potentiel zêta $\zeta > |20|$ mV (et de très stable si $\zeta > |30|$ mV)^[159], on peut conclure que pour un pH compris entre 2 et 9-10 toutes les suspensions de poudre de YAG étudiées sont stables. Ce comportement est en accord avec les remarques que nous ferons par la suite sur les distributions de taille.

Ces résultats permettent également de déterminer la valeur du point isoélectrique (IEP) des particules de YAG en milieu aqueux. Ce point particulier du système correspond à la zone la plus instable pour laquelle les forces répulsives entre particules sont faibles et le potentiel zêta nul : la charge des particules est égale à zéro, les particules s'agglomèrent facilement et flocculent.

Dans notre cas, l'augmentation du pH va neutraliser les charges pour atteindre ce point pour $\text{pH}_{\text{IEP}} \sim 10,2$.

Cette étude permettant la détermination du point isoélectrique et du comportement du potentiel zêta est très importante : l'obtention de suspensions stables de NPs de YAG :Ce dispersées de manière homogène est nécessaire pour la réalisation de revêtements homogènes.

La distribution de taille des particules en milieu aqueux en fonction du pH pour tous les traitements thermiques réalisés a été étudiée par DDL, simultanément aux mesures de potentiel zêta.

La Figure 54 présente la taille des particules mesurée pour la poudre résultant de la suspension étuvée à 80°C dispersée dans de l'eau en fonction du pH. Les tailles sont exprimées en nombre. On observe un diamètre moyen de particules de l'ordre de 30 nm sans phénomène d'agglomération pour un $\text{pH} < 7$. Ce diamètre est en bonne corrélation avec le diamètre des agrégats observés par MET (Figure 49b page 102) et par MEB (Figure 51a page 104). Au-delà de ce pH, le diamètre des particules devient plus élevé, un phénomène d'agglomération se produit pour un pH proche de 7. La taille des agglomérats est supérieure à la limite supérieure de détection de l'appareil (6 μm). On observe une floculation de ces particules. Ceci est à mettre en relation avec la détermination du potentiel zêta.

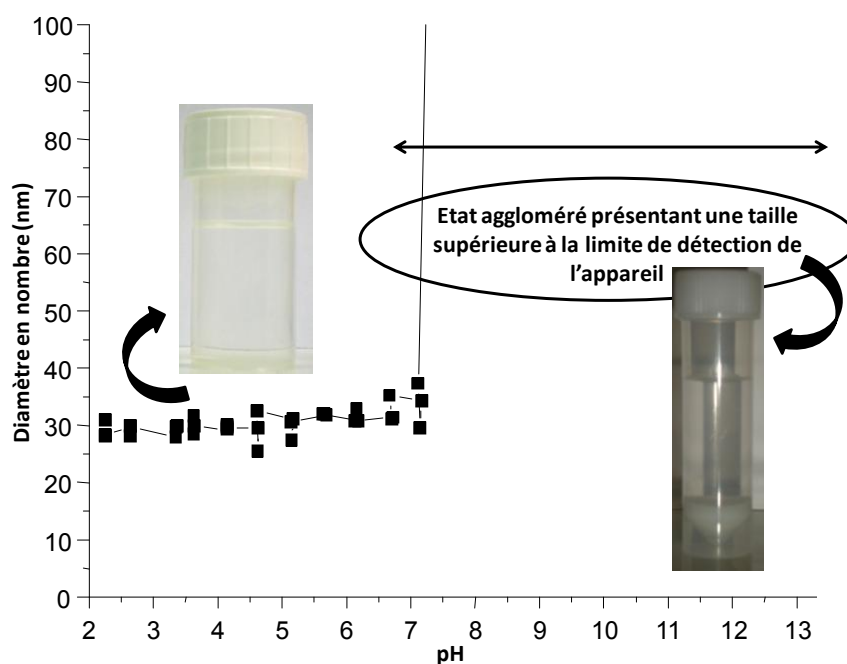


Figure 54 : Taille des particules mesurée pour la poudre résultant de la suspension étuvée à 80°C dispersée dans de l'eau en fonction du pH

Toutes les poudres étudiées, traitées à des températures $\leq 500^{\circ}\text{C}$, présentent le même comportement que la poudre obtenue après traitement à 80°C . Le Tableau 14 dresse un récapitulatif reliant la température de traitement, le diamètre moyen des particules et le pH à partir duquel le phénomène d'agglomération commence.

T(°C) [a]	<D> (nm) [b]	pH [c]
80	30	7
130	30	8
250	35-40	7,5
370	35	8,5
500	35	7,5
[a] Température de traitement thermique, [b] Diamètre moyen des particules [c] pH de début d'agglomération		

Tableau 14 : Relation entre température de traitement thermique, diamètre moyen des particules et pH

Pour les deux traitements à plus hautes températures, 800 et 1100°C , la dispersion des particules en milieu aqueux n'est plus possible, c'est pour cette raison que les mesures de taille et de potentiel zêta n'ont pas été réalisées par DDL pour ces deux poudres. Il existe un phénomène d'agrégation lié à des liaisons fortes créées lors du frittage se déroulant à ces températures de traitement thermique et la sonification réalisée avant les mesures ne suffit pas à s'affranchir des forces mises en jeu. Ces observations sont en accord avec celles réalisées sur les clichés MET des poudres.

En résumé :

L'influence d'un traitement thermique sur la cristallinité, la morphologie et la dispersibilité de la poudre de YAG :Ce(1%) préparée par voie solvothermale a été étudié par DRX, IR, MET, DDL,...

Pour des températures de traitement $\leq 500^{\circ}\text{C}$, des particules de diamètre moyen de l'ordre de 30 nm, correspondant à une agrégation de particules primaires qui présentent un diamètre de 5-10 nm, ont été observées comme l'ont mis en évidence les analyses MET, MEB et DDL.

L'étude réalisée par zétamétrie a permis de démontrer que les poudres pouvaient être redispersées en milieu aqueux et sans phénomène d'agglomération pour $2 < \text{pH} < 7-8,5$ et ceci jusqu'à un traitement thermique de 500°C : des suspensions stables présentant un potentiel zêta $\zeta > +20$ mV sont obtenues. Au-delà de cette température de 500°C , on observe un phénomène d'agrégation des particules mis en évidence par microscopies (MET et MEB) et toute re-dispersion des particules en milieu aqueux est impossible : le frittage des particules s'est produit.

La nécessité de travailler avec des suspensions stables de particules pour une mise en forme de qualité sur des surfaces de grandes dimensions constitue l'intérêt de cette étude pour les applications visées.

C- Influence de la concentration initiale en précurseurs métalliques

Nous nous sommes intéressés à l'influence de la concentration initiale en précurseurs métalliques sur les propriétés structurales et morphologiques des échantillons. Lors de la synthèse, ces précurseurs sont toujours pesés en proportions stœchiométriques mais avec un taux de charge initial en masse plus important. Les suspensions et poudres résultant des taux de charge massiques suivants ont été étudiés : 67, 100 et 133 g.L⁻¹.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une analyse structurale par DRX pour vérifier la nature des phases synthétisées. Les diffractogrammes X enregistrés sur les poudres traitées 4h à 1100°C sont présentés à la Figure 55.

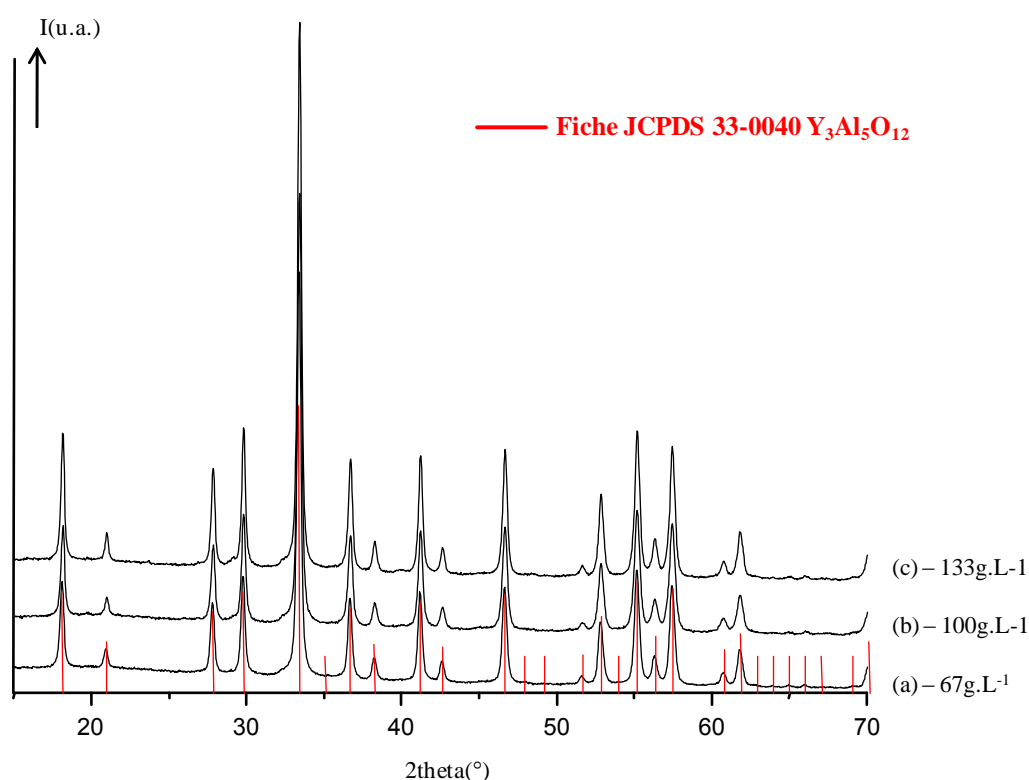


Figure 55 : Diffractogrammes X des poudres obtenues avec différents taux de charge traitées 4h à 1100°C

A la vue de ces diffractogrammes X, on voit que, quelle que soit la concentration initiale en précurseurs métalliques, tous les pics de diffraction peuvent être attribués à la phase YAG et aucune phase parasite n'est observée.

Des clichés MET ont également été réalisés sur les suspensions obtenues en sortie d'autoclave, les images sont présentées sur la Figure 56.

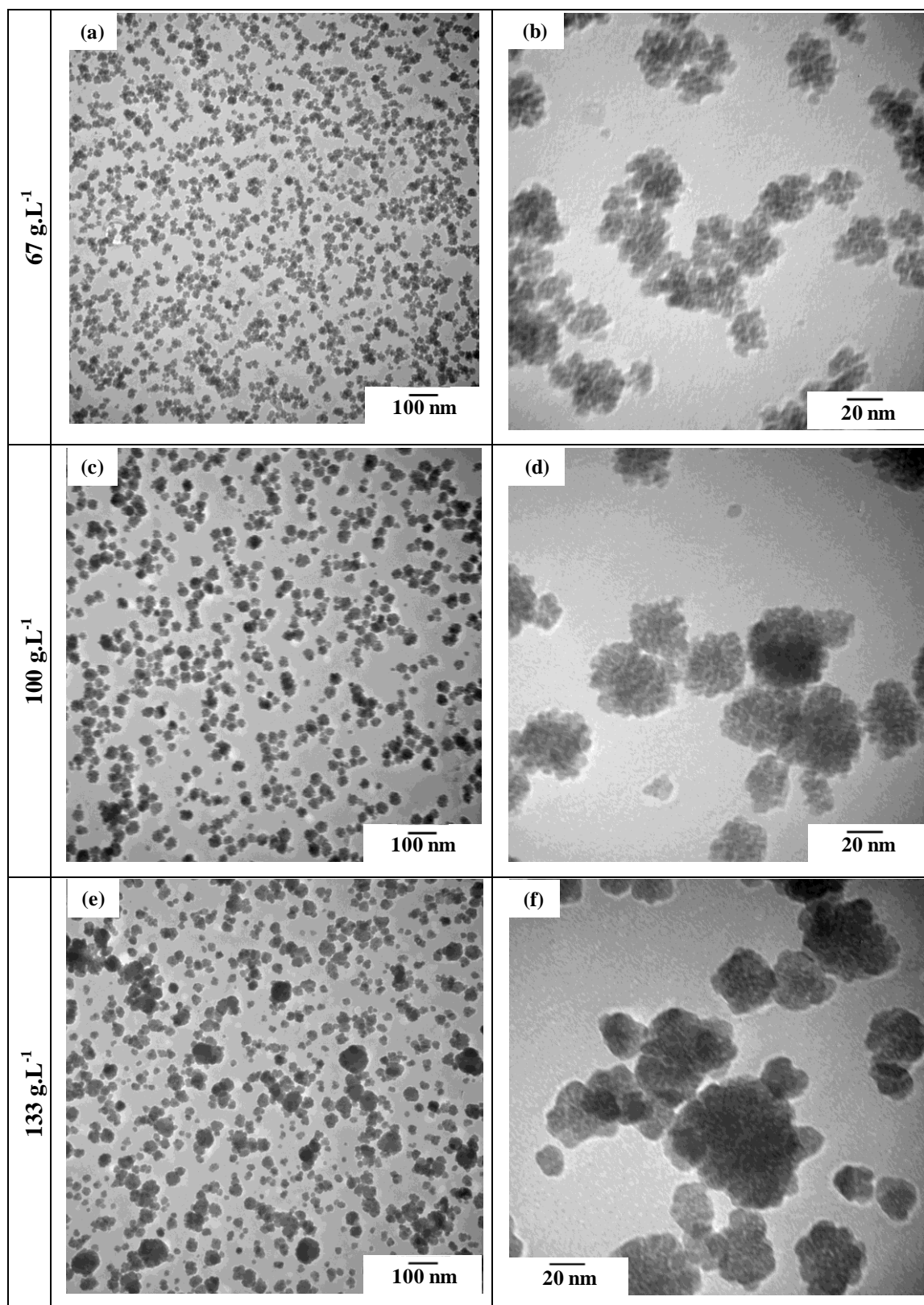


Figure 56 : Images MET des suspensions obtenues pour un taux de charge de (a,b) 67 g.L^{-1} , (c,d) 100 g.L^{-1} et (e,f) 133 g.L^{-1}

On observe des variations de morphologie en fonction du taux de charge initial en précurseurs métalliques, les particules restent cependant sphériques. Plus le taux de charge est important, plus la taille des NPs primaires et des agrégats augmentent s’accompagnant d’une polydispersité plus importante en termes de taille de particules et d’agrégats. Par exemple, les différences les plus importantes sont observées pour la suspension synthétisée pour un taux de charge de 133 g.L^{-1} : les NPs primaires mesurent environ 15 nm (Figure 56e) et les agrégats peuvent atteindre des tailles de l’ordre de 120 nm (Figure 56f).

Ces observations prouvent l’importance du contrôle des paramètres chimiques, tels que la concentration en ions, lors d’une synthèse solvothermale.

D- Influence d’un traitement thermique en milieu réducteur

Dans le cadre du projet « *Luminosurf* », nous nous sommes également intéressés à l’influence d’un traitement thermique en milieu réducteur sur la matrice YAG :Ce. Ce dernier a pour but de réduire les ions Ce^{4+} , présents au sein des matériaux obtenus et non désirés, en ions Ce^{3+} responsables des propriétés de luminescence. En effet, les ions Ce^{4+} sont bien connus pour pouvoir entraîner une extinction partielle de la luminescence des ions Ce^{3+} non oxydés^[160].

Ces traitements de réduction ont été réalisés chez le partenaire Baïkowski à une température de 1500°C sous atmosphère H_2/N_2 (5%/95%) à partir de la poudre préalablement traitée 4h à 1100°C .

La Figure 57 présente les diffractogrammes de rayons X de la matrice avant et après réduction.

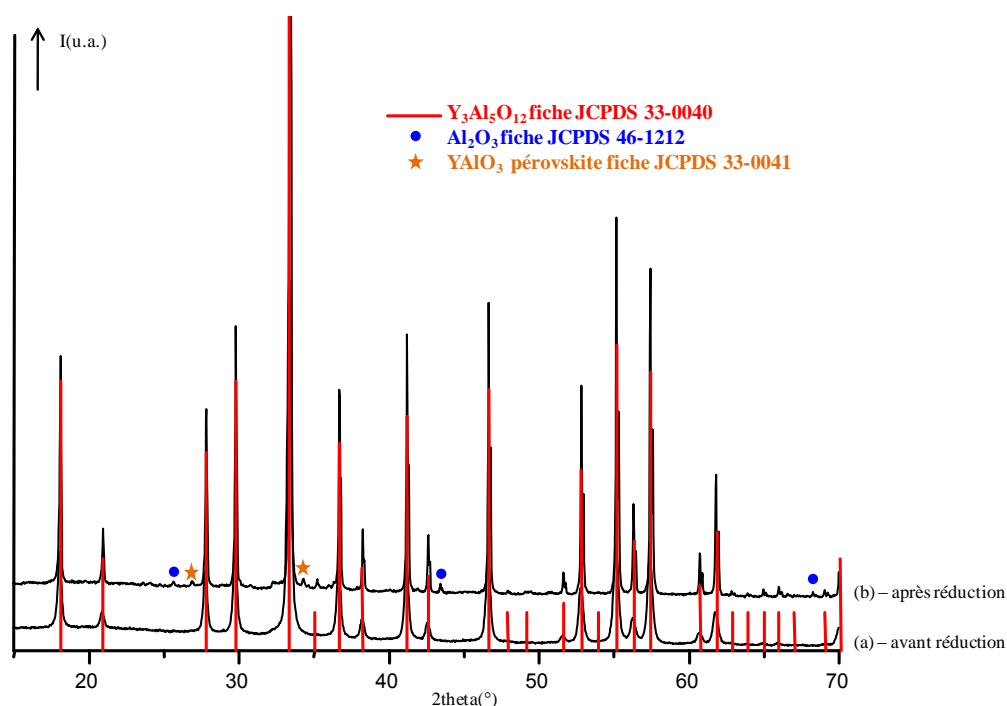


Figure 57 : Diffractogrammes X de la matrice YAG :Ce (a) traitée 4h à 1100°C et (b) après réduction à 1500°C

A la vue de ces diffractogrammes X, on voit qu'un traitement de réduction réalisé à une température de 1500°C entraîne la formation de deux phases parasites en plus de la phase YAG : Al_2O_3 (fiche JCPDS 46-1212) et YAlO_3 pérovskite (fiche JCPDS 33-0041). Ce traitement entraîne également une augmentation de la cristallisation de la phase YAG qui se traduit sur le diffractogramme X par un accroissement de l'intensité des raies diffractées. Cette meilleure cristallinité est liée aux conditions de traitement thermique.

Une étude par MEB a également été réalisée sur la poudre obtenue après réduction. Les images sont présentées sur la Figure 58.

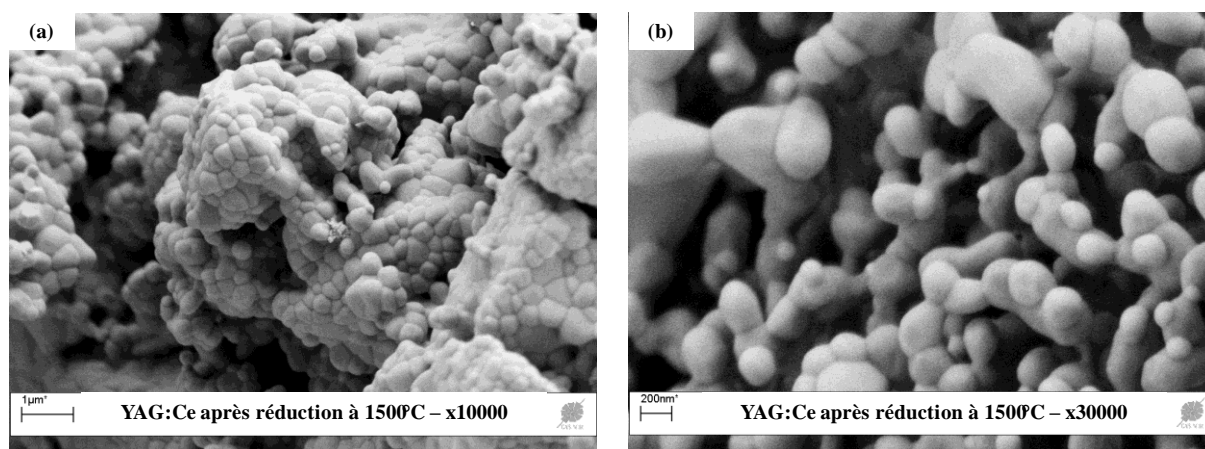


Figure 58 : Images MEB de la poudre de YAG :Ce après réduction

Cette poudre réduite présente une morphologie très différente de celle déjà observée pour la poudre calcinée à 1100°C (cf. Figure 51 page 104) : on observe une densification importante. La taille des particules obtenues reste néanmoins largement inférieure à celle observée pour la poudre commerciale présentée à la Figure 52 (page 104). Ces différences de morphologie auront des conséquences directes sur les propriétés de luminescence décrites dans la suite de ce chapitre.

E- Caractérisations des autres matrices

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, l'association LED bleue/YAG:Ce présente un manque de contribution spectrale dans le domaine du rouge qui l'empêche d'atteindre un IRC compatible avec l'application éclairage domestique et induit une température de couleur inadaptée.

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser à des formulations basées sur la matrice YAG, synthétisées par voie glycolthermale, et permettant une correction de couleur vers le rouge^[57-58, 64-66].

Nous allons présenter très rapidement les caractérisations structurales et morphologiques réalisées sur ces formulations. Les matrices étudiées sont les suivantes :

- $\text{Y}_{2,994}\text{Pr}_{0,006}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (soit YAG :Pr(0,2%) noté YAG :Pr)
- $\text{Y}_{2,964}\text{Ce}_{0,03}\text{Pr}_{0,006}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (soit YAG :Ce (1%), Pr(0,2%) noté YAG :Ce,Pr)
- $(\text{Y}_{2,955}\text{Ce}_{0,03}\text{Pr}_{0,015})(\text{Al}_{0,9925}\text{Cr}_{0,0075})_5\text{O}_{12}$ (soit YAG :Ce (1%), Pr(0,5%), Cr(0,75%) noté YAG :Ce,Pr,Cr)
- $\text{Y}_{2,7225}\text{Gd}_{0,2475}\text{Ce}_{0,03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (soit YAG :Ce (1%), Gd(8,25%) noté YAG :Ce,Gd)

Le protocole de synthèse utilisé est décrit au paragraphe II. B de ce chapitre (page 88) et la concentration initiale en précurseurs métalliques utilisé pour ces synthèses est 67 g.L^{-1} .

a. Caractérisations structurales

Les diffractogrammes X enregistrés pour chaque formulation sur la poudre résultant de la suspension étuvée à 80°C sont présentés sur la Figure 59. Cette figure présente également une comparaison avec la matrice YAG :Ce.

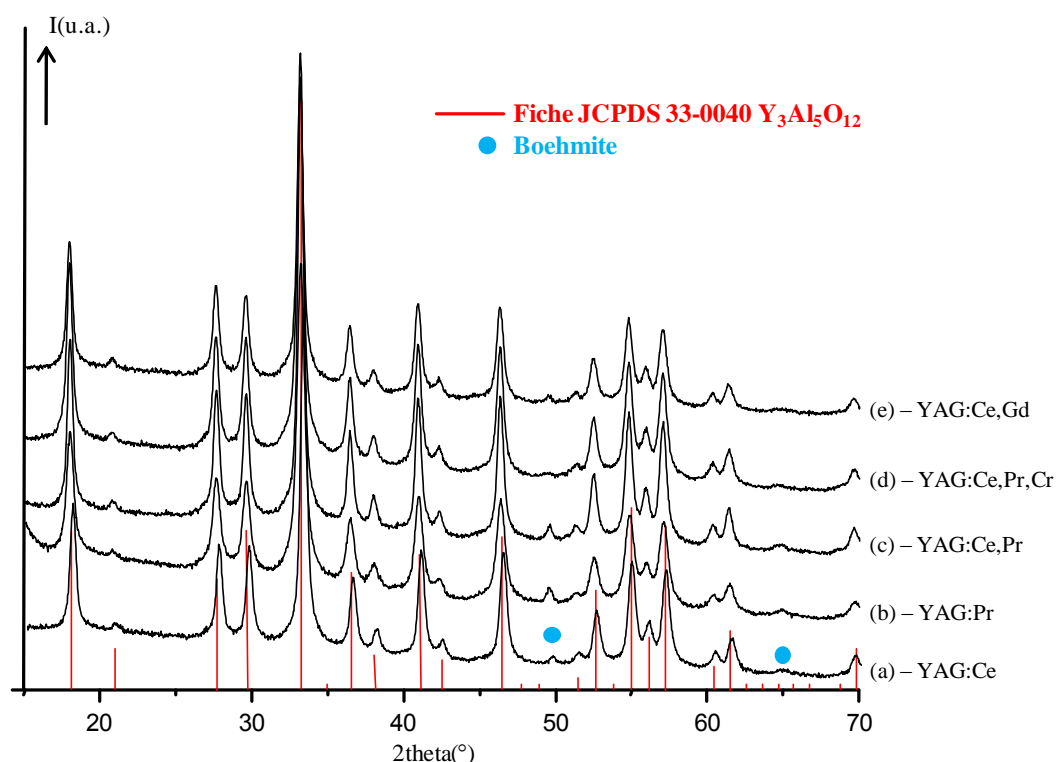


Figure 59 : Diffractogrammes X des poudres résultant des suspensions étuvées (80°C) pour les différentes formulations

A la vue de ces diffractogrammes X, on voit que quelle que soit la formulation, la majorité des pics de diffraction peuvent être attribués à la phase YAG. On note, comme dans le cas de la matrice YAG :Ce, la coexistence de la phase Boehmite.

b. Caractérisations morphologiques

La suspension obtenue en sortie d'autoclave pour la synthèse de la matrice YAG :Ce,Pr,Cr a été caractérisée par MET-HR. Les images sont présentées à la Figure 60.

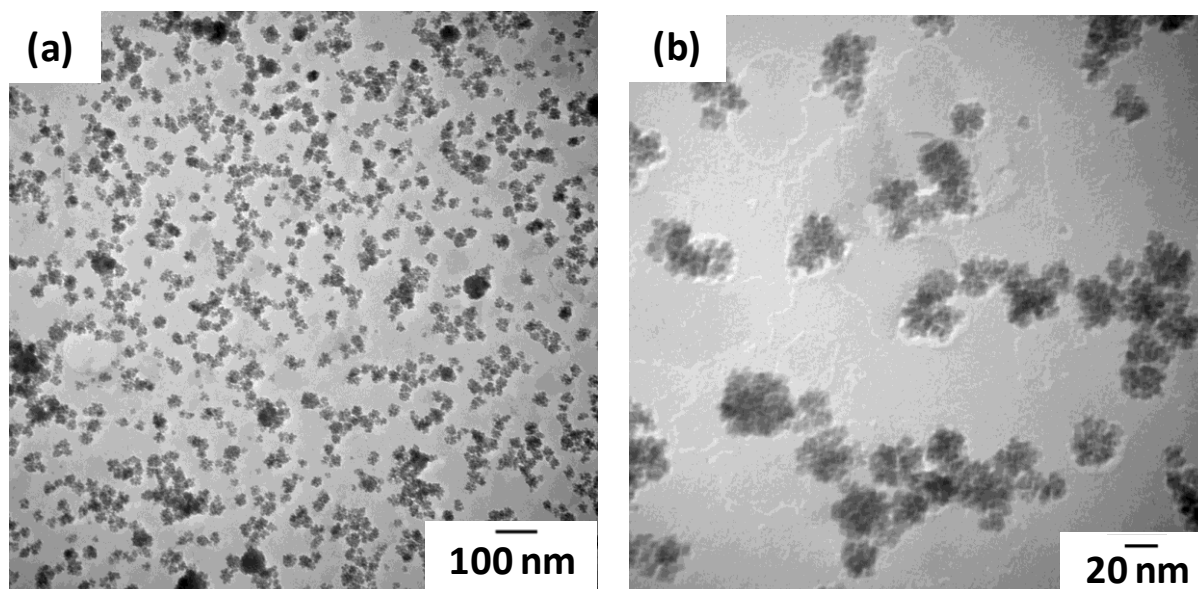


Figure 60 : Images MET d'une suspension de nanoparticules de YAG :Ce,Pr,Cr en sortie de réacteur

On observe globalement la même morphologie que pour la matrice YAG :Ce : une suspension stable de NPs de granulométrie définie et dispersées de manière homogène dans le milieu de synthèse (Figure 60a). Les NPs primaires, de forme sphérique et de diamètre moyen compris entre 5 et 10 nm, se regroupent en agrégats de taille comprise entre 20 et 35 nm (Figure 60b).

En résumé :

L'étude des différents paramètres présentés précédemment nous permet de conclure que :

- la concentration initiale en précurseurs métalliques ($\leq 133 \text{ g.L}^{-1}$) n'influe pas sur la nature de la phase obtenue : la phase YAG est obtenue pure après un traitement thermique de 4h à 1100°C ; on note cependant un accroissement de la taille des NPs primaires et des agrégats ainsi qu'une polydispersité plus importante ;
- un traitement de réduction à 1500°C entraîne l'apparition d'une petite quantité de phases parasites identifiées comme étant Al_2O_3 et YAlO_3 pérovskite ; en termes de morphologie, on observe une densification importante mais la taille des particules reste nettement inférieure à celle observée pour la poudre commerciale ;
- une modification dans la nature des dopants de la matrice YAG n'induit pas de modifications structurales et morphologiques par rapport à la matrice YAG :Ce ; la synthèse glycothermale permet de synthétiser un large panel de formulations autour de la matrice YAG.

IV. Propriétés optiques des différentes formulations sous forme de poudre

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, nous cherchons ici à élaborer un luminophore susceptible d'être couplé avec une LED bleue ($\lambda_{\text{exc}}=460\text{nm}$) pour générer de la lumière blanche.

Dans cette partie, nous allons nous attacher à décrire les propriétés optiques sous excitation bleue (spectres d'excitation et d'émission, rendement lumineux,...) des poudres élaborées par voie solvothermale, présentées au début de ce chapitre. Tous les spectres d'excitation présentés dans cette partie sont des spectres d'excitation en rendement quantique de fluorescence : ils ont la même allure qu'un spectre d'excitation classique mais qualifie en plus l'efficacité d'une transition.

Afin de faciliter la compréhension des spectres d'excitation et d'émission présentés dans la suite de ce chapitre, commençons par une description rapide des niveaux d'énergie de l'ion cérium trivalent.

A- Caractéristiques de l'ion Ce^{3+} [12, 161]

Le cérium trivalent présente une configuration électronique $[\text{Xe}]^{54}4f^1$. Son niveau fondamental $4f$ est éclaté en deux sous-niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ (séparés d'une énergie d'environ 2000 cm^{-1}) sous l'effet du couplage spin-orbite. Les états excités de configuration $4f^65d^1$, du fait de l'occupation de l'orbitale $5d$, sont très sensibles à la matrice dans laquelle l'ion cérium trivalent se trouve et à la force du champ cristallin imposée par cette matrice. La Figure 61 présente le diagramme des niveaux d'énergie de Ce^{3+} en fonction du champ cristallin.

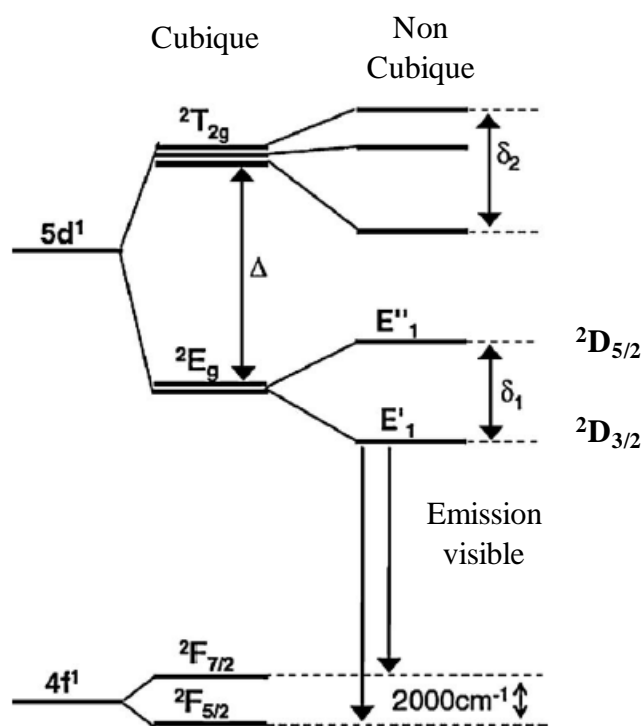


Figure 61 : Schéma du diagramme des niveaux d'énergie de Ce^{3+}

On observe sur la Figure 61 l'éclatement de la configuration 5d en cinq sous-niveaux. Les deux sous-niveaux de plus basse énergie sont généralement notés $^2D_{3/2}$ et $^2D_{5/2}$.

Dans le cas de la matrice YAG, le cérium trivalent se substitue à l'yttrium dans des sites de symétrie cubiques. Le signal d'émission observé dans le cas de cette matrice est large et correspond aux deux signaux $5d \rightarrow ^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}$ qui se recouvrent partiellement

B- La matrice YAG :Ce (1%)

Dans ce paragraphe, l'ensemble des spectres présentés ont été enregistrés à température ambiante au moyen d'un dispositif comprenant une sphère d'intégration (montage détaillé en Annexe F page 224 – appareil du groupe Matériaux pour l'Optique de l'ICCF).

a. Propriétés d'excitation

Pour commencer intéressons-nous au spectre d'excitation de la poudre résultant de la suspension obtenue en sortie d'autoclave étuvée à 80°C. La Figure 62 présente ce spectre dans le domaine 250-550 nm.

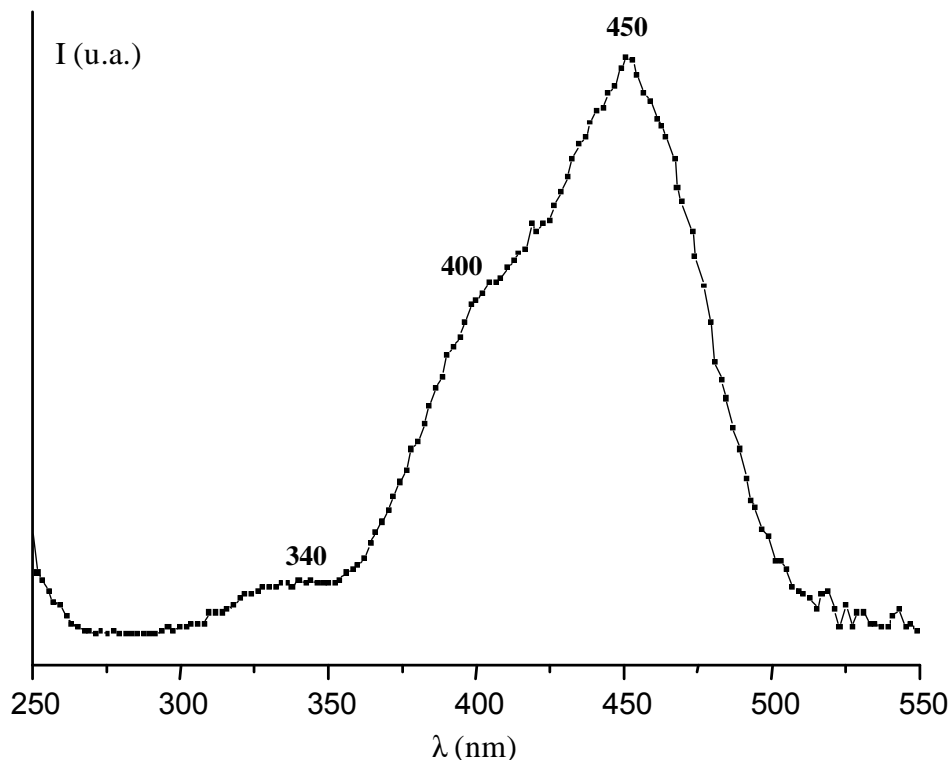


Figure 62 : Spectre d'excitation de la poudre de YAG :Ce (1%) résultant de la suspension étuvée à 80°C

On observe deux pics d'excitation localisés aux alentours de 450 et 340 nm associés respectivement aux transitions $^2F_{5/2}, ^2F_{7/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$ et $^2F_{5/2}, ^2F_{7/2} \rightarrow ^2D_{5/2}$ entre le niveau fondamental et les niveaux

excités de l'ion cérium trivalent. On observe de plus la présence d'un épaulement situé vers 400 nm, qui ne sera pas observé sur les poudres traitées thermiquement et présentées par la suite. Celui-ci peut être expliqué par une différence de comportement entre les ions Ce^{3+} localisés au cœur ou à la surface des nanoparticules. Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre (cf. paragraphe II-B-b) les particules issues de la suspension étuvée présentent à leur surface une couche de solvation, qui peut être assimilée à une couche de passivation, résultant de résidus organiques provenant des précurseurs métalliques ou du solvant de synthèse. Cette couche entraîne ainsi une modification locale de l'environnement des ions Ce^{3+} localisés en surface, pouvant entraîner des différences de comportement des orbitales 5d de l'ion Ce^{3+} très sensibles à l'environnement.

Si l'on s'intéresse désormais aux spectres d'excitation des poudres traitées thermiquement, la Figure 63 présente les spectres d'excitation dans le domaine 250-550 nm de la poudre de $\text{YAG}:\text{Ce}(1\%)$ traitée 4h à 1100°C ainsi que celui de cette même poudre ayant subi le traitement thermique de réduction à 1500°C . Cette figure inclut également le spectre obtenu pour la poudre commercialisée par Phosphor Tech.

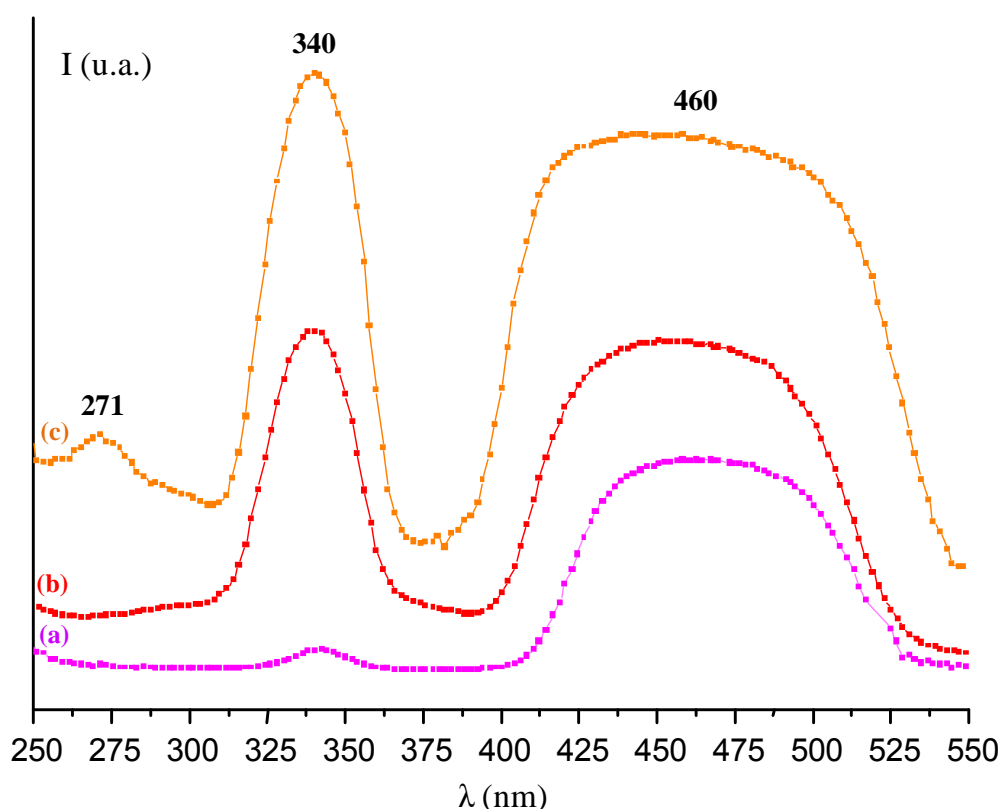


Figure 63 : Spectres d'excitation des poudres de $\text{YAG}:\text{Ce}(1\%)$ (a) traitée 4h à 1100°C , (b) ayant subi une réduction à 1500°C et (c) la poudre commerciale Phosphor Tech (QMK58/F-U1)

Les deux poudres issues de la synthèse solvothermale présentent globalement la même distribution spectrale : on observe deux bandes d'absorption dont les maximums d'intensité sont localisés aux alentours de 340 et 460 nm. Ces bandes peuvent être attribuées aux transitions entre le niveau fondamental $^2F_{5/2}$ (ou $^2F_{7/2}$) et les niveaux excités $^2D_{3/2}$ (460 nm) et $^2D_{5/2}$ (340 nm). Pour cette dernière transition $^2F_{5/2}, ^2F_{7/2} \rightarrow ^2D_{5/2}$, on observe un signal beaucoup plus intense dans le cas de la poudre ayant subi un traitement de réduction à 1500°C. Rappelons ici que ce traitement a pour but de réduire les ions Ce^{4+} , présents au sein des matériaux obtenus et non désirés, en ions Ce^{3+} responsables des propriétés de luminescence. Ainsi, deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer l'accroissement de la bande d'absorption localisée à 340 nm : soit celui-ci est à relier à l'augmentation du taux de Ce^{3+} au sein de l'échantillon, soit il peut être attribué à l'amélioration de la cristallinité de la phase YAG liée à la température de recuit (1500°C).

En ce qui concerne la poudre commercialisée par Phosphor Tech, on observe une bande d'absorption supplémentaire localisée à 271 nm ne correspondant pas à une transition des ions Ce^{3+} dans la matrice YAG. Une étude par diffraction des rayons X menée sur cette poudre a montré qu'elle ne correspondait pas à une phase YAG pure. Ainsi cette bande d'absorption est *à priori* à relier à une autre phase présente au sein de la poudre commerciale. Nous n'irons pas plus loin dans la détermination de cette phase parasite.

La bande d'absorption localisée aux alentours de 460 nm coïncide parfaitement avec le signal d'une LED bleue classique InGaN-GaN, faisant de nos matériaux synthétisés par voie solvothermale des candidats potentiels à l'obtention de lumière blanche à partir de ce type de source d'excitation.

b. Propriétés d'émission et rendement quantique sous excitation bleue

La Figure 64 présente les spectres d'émission enregistrés sur les poudres de YAG :Ce présentées au paragraphe précédent ainsi que les rendements quantiques associés (notés RQ par la suite) sous une excitations à 460 nm.

Ces spectres présentent tous le même profil spectral : une large bande asymétrique dont le maximum se situe aux alentours de 550 nm et s'étalant de 475 à 700 nm. Cette bande correspond aux transitions $^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ et $^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion Ce^{3+} au sein de la matrice YAG^[12]. Elle regroupe ainsi deux signaux difficilement différenciables à 300K du fait de leur faible différence d'énergie, leur recouvrement entraînant l'asymétrie observée.

Cette bande d'émission large, correspondant à un rayonnement vert-jaune, peut aisément compléter le spectre visible généré par une diode bleue.

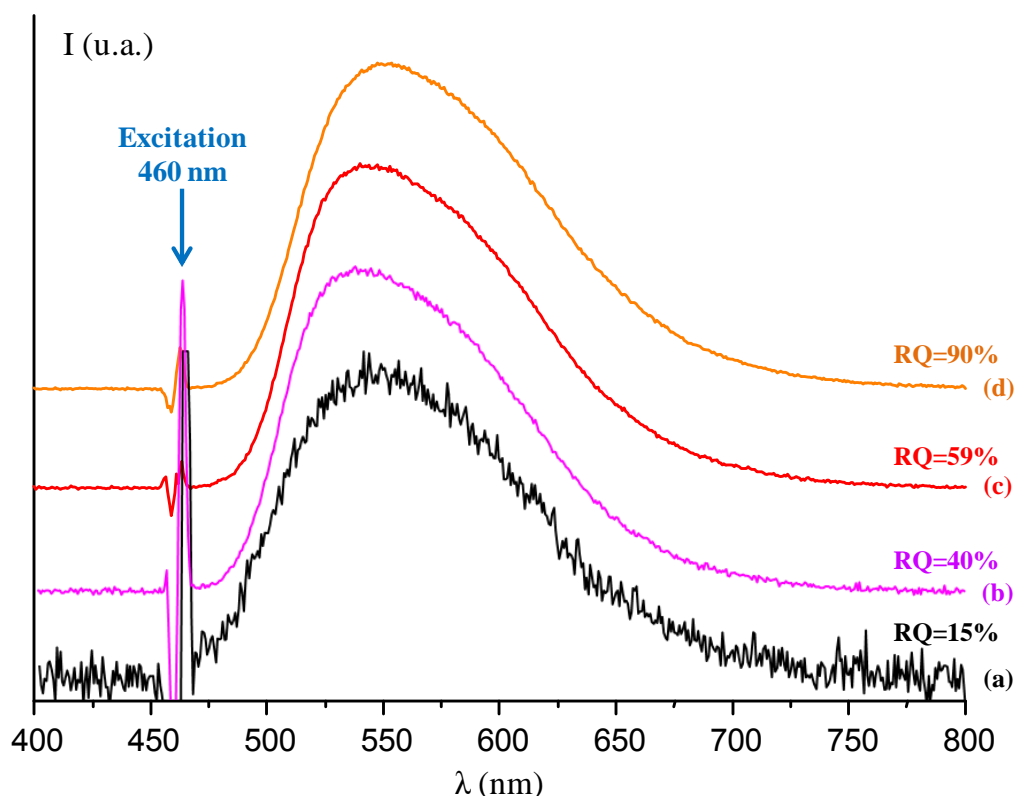


Figure 64 : Spectres d'émission et rendements quantiques des poudres de YAG :Ce(1%) (a) résultant de la suspension étuvée à 80°C, (b) traitée 4h à 1100°C, (c) ayant subi une réduction à 1500°C et (d) la poudre commerciale Phosphor Tech (QMK58/F-U1) sous excitation bleue (460 nm)

Si l'on s'intéresse désormais aux RQ sous 460 nm, on observe que la poudre résultant de la suspension étuvée présente un RQ très largement inférieur (15%) à celui des autres poudres : 40% pour la poudre traitée à 1100°C et 59% après traitement thermique de réduction. Cette augmentation de RQ dépend bien entendu de l'historique des traitements subis par les différentes poudres. Deux facteurs doivent être pris en considération : une cristallisation plus complète de la phase YAG liée à la température de recuit et l'état d'oxydation des ions Ce^{3+} . Ce dernier facteur va être explicité dans la suite.

Malgré un RQ inférieur à celui de la poudre commerciale (90%), les propriétés atteintes (RQ~60%) par les poudres résultant de la synthèse glycothermale, étudiée dans ce manuscrit, sont prometteuses puisqu'à ce stade aucune correction spectrale n'a été faite comme c'est communément le cas dans les luminophores YAG:Ce commerciaux.

Comme nous l'avons déjà précisé au paragraphe II-B-, nous avons cherché à éliminer les résidus organiques de synthèse afin d'étudier plus finement les poudres issues des suspensions obtenues par la synthèse glycothermale. Pour ce faire, nous avons étudié l'influence d'un post traitement thermique sur notre matériau. Nous allons décrire l'influence de ce traitement sur les propriétés d'émission des nanopoudres de YAG. Je rappelle ici les traitements thermiques étudiés : 80, 130, 250, 370, 500, 800 et 1100°C (Cf. paragraphe II-B- a pour leur détermination). La Figure 65 présente les spectres

d'émission enregistrés au moyen d'un montage utilisant une lampe Xénon (détaillé en Annexe F page 224) sous une excitation de 460 nm à 300K. Cette figure indique également les RQ atteints par ces poudres.

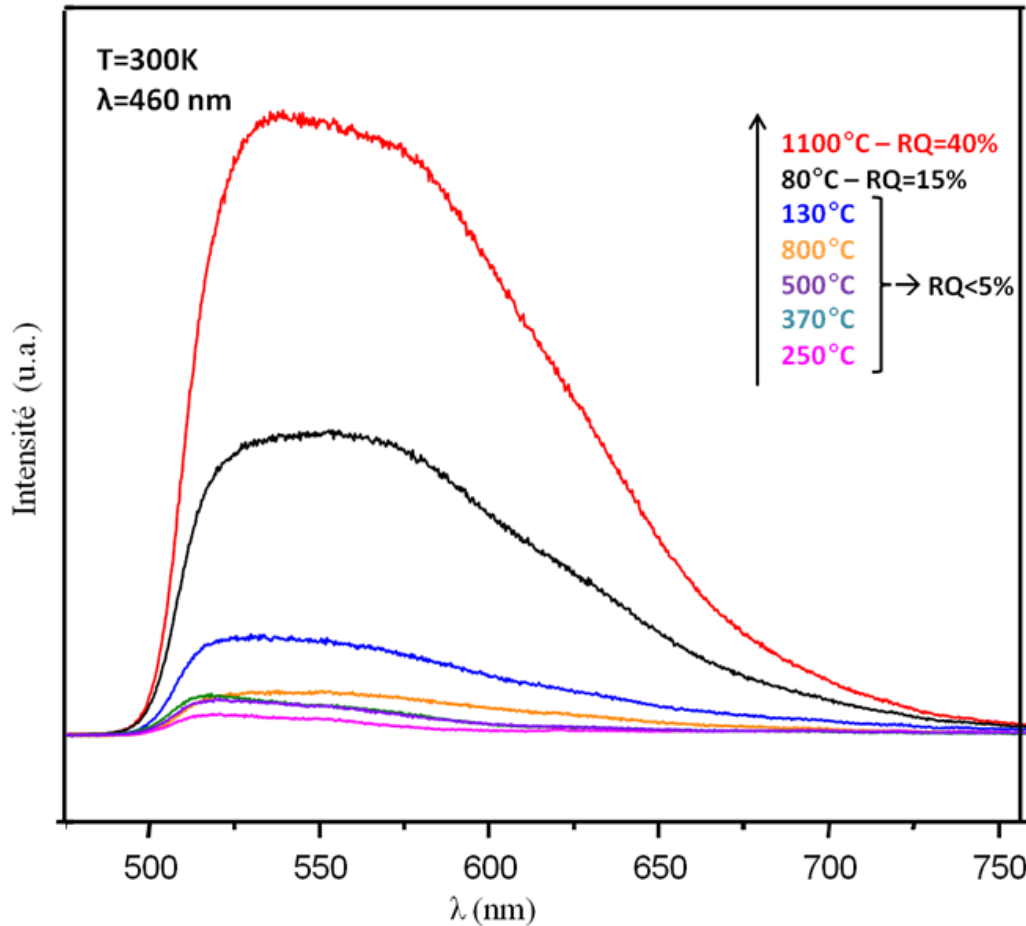


Figure 65 : Spectres d'émission des poudres traitées aux différents traitements thermiques sous excitation bleue (460 nm)

Quel que soit le traitement thermique réalisé, on observe une large bande d'émission dont le maximum se trouve aux alentours de 550 nm et correspondant aux transitions $^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ et $^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion Ce^{3+} . Cependant, en fonction de la température appliquée, on note de grandes différences dans les RQ atteints. Alors que la poudre résultant de la suspension étuvée à 80°C présente un RQ de 15%, celui atteint par les poudres obtenues pour des températures inférieures ou égales à 800°C est <5%. Seule une température de 1100°C permet d'obtenir un RQ supérieur à celui de la poudre résultant de la suspension étuvée à 80°C. Ces observations ne sont pas conventionnelles : d'une manière générale, un traitement thermique est censé améliorer les propriétés optiques d'autant plus dans notre cas où celui-ci implique la disparition des résidus organiques, qui normalement « éteignent » la luminescence. Comment expliquer ce phénomène ?

Les ions Ce^{3+} localisés à la surface des particules issues de la synthèse glycothermale peuvent facilement être oxydés en ions Ce^{4+} par les traitements thermiques, tous réalisés sous air. Ceci se

traduit visuellement par une décoloration des poudres : alors que la poudre résultant de la suspension étuvée à 80°C présente une couleur plutôt jaunâtre, les autres poudres obtenues pour des températures inférieures ou égales 800°C sont blanches. De plus, les ions Ce^{4+} sont bien connus pour pouvoir entraîner une extinction partielle de la luminescence des ions Ce^{3+} non oxydés^[160]. Il est également important de prendre en considération le fait que les nanoparticules obtenues présentent une grande surface disponible liée à leur petite taille, et donc un taux d’ions Ce^{3+} présents à la surface plus important que dans le cas de matériaux microniques (poudre type Phosphor Tech). Ainsi, même si le phénomène d’oxydation des ions Ce^{3+} peut se produire pour une poudre micronique, l’impact sur les propriétés de luminescence ne sera pas aussi important que dans le cas de nanoparticules, la majorité des ions Ce^{3+} étant, dans ce cas, localisés au cœur des particules.

Comme nous l’avons mis en évidence par l’analyse par spectroscopie infrarouge (cf. paragraphe II-B-b), les particules issues de la synthèse glycothermale possèdent à leurs surfaces des groupements organiques provenant des précurseurs métalliques et des solvants de synthèse. La présence de ces molécules organiques adsorbées à la surface joue un rôle significatif entraînant une passivation de la surface et ainsi une protection contre l’oxydation des ions Ce^{3+} ^[98]. Lorsque cette enveloppe est dégradée avec les différents traitements thermiques appliqués, elle ne joue plus son rôle protecteur, entraînant l’oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} et ainsi la chute du RQ.

Pour le traitement réalisé à 1100°C, le RQ augmente de nouveau et est multiplié par un facteur d’environ 2,5. Dans ce cas, l’enveloppe organique a totalement disparu (comme nous l’avons mis en évidence au paragraphe II-B-a avec une analyse thermogravimétrique), l’accroissement du RQ est alors à relier à l’amélioration de la cristallinité de la phase YAG liée à la température de recuit.

En résumé :

La bande d’absorption présentée par les matrices YAG :Ce issues de la synthèse glycothermale et localisée aux alentours de 460 nm coïncide parfaitement avec le signal d’une LED bleue classique InGaN-GaN, faisant de nos matériaux des candidats potentiels pour générer de la lumière blanche à partir de ces sources d’excitation : ces matériaux présentent une large bande d’émission, correspondant à un rayonnement vert-jaune, pouvant compléter le spectre visible généré par la diode.

Les performances (rendement quantique) du matériau peuvent être améliorées en réalisant un traitement de réduction permettant de réduire $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. Nous avons mis en évidence l’influence de la localisation du Ce^{3+} , en surface ou au cœur des nanoparticules, ainsi que celle de la cristallinité de la phase YAG sur les propriétés optiques.

C- Les autres formulations

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'association LED bleue/YAG:Ce présente une limite à savoir un manque de contribution spectrale dans le domaine du rouge. Dans ce paragraphe, nous allons présenter les propriétés optiques de formulations basées sur la matrice YAG et permettant une correction de couleur dans le rouge. Je rappelle que les matrices étudiées sont les suivantes :

- $\text{Y}_{2,994}\text{Pr}_{0,006}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (soit YAG :Pr(0,2%) noté YAG :Pr)
- $\text{Y}_{2,964}\text{Ce}_{0,03}\text{Pr}_{0,006}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (soit YAG :Ce (1%), Pr(0,2%) noté YAG :Ce,Pr)
- $(\text{Y}_{2,955}\text{Ce}_{0,03}\text{Pr}_{0,015})(\text{Al}_{0,9925}\text{Cr}_{0,0075})_5\text{O}_{12}$ (soit YAG :Ce (1%), Pr(0,5%), Cr(0,75%) noté YAG :Ce,Pr,Cr)
- $\text{Y}_{2,7225}\text{Gd}_{0,2475}\text{Ce}_{0,03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (soit YAG :Ce (1%), Gd(8,25%) noté YAG :Ce,Gd)

Notons que ces formulations ont été réalisées pour montrer la faisabilité d'amélioration des caractéristiques optiques des matrices synthétisées en nous basant sur des formulations dont on sait qu'elles sont susceptibles de présenter une composante rouge et que les taux de dopage n'ont pas été optimisés.

Dans ce paragraphe, l'ensemble des spectres présentés ont été enregistrés à 300K sur les poudres traitées 4h à 1100°C, au moyen du dispositif comprenant une sphère d'intégration.

a. Propriétés d'excitation

La Figure 66 présente les spectres d'excitations des différentes formulations dans le domaine 250-550 nm ainsi que celui du YAG :Ce pour comparaison.

Globalement, les spectres d'excitation obtenus pour les différentes formulations sont proches : notamment, ils présentent tous une bande d'absorption centrée sur 460 nm compatible avec une LED bleue.

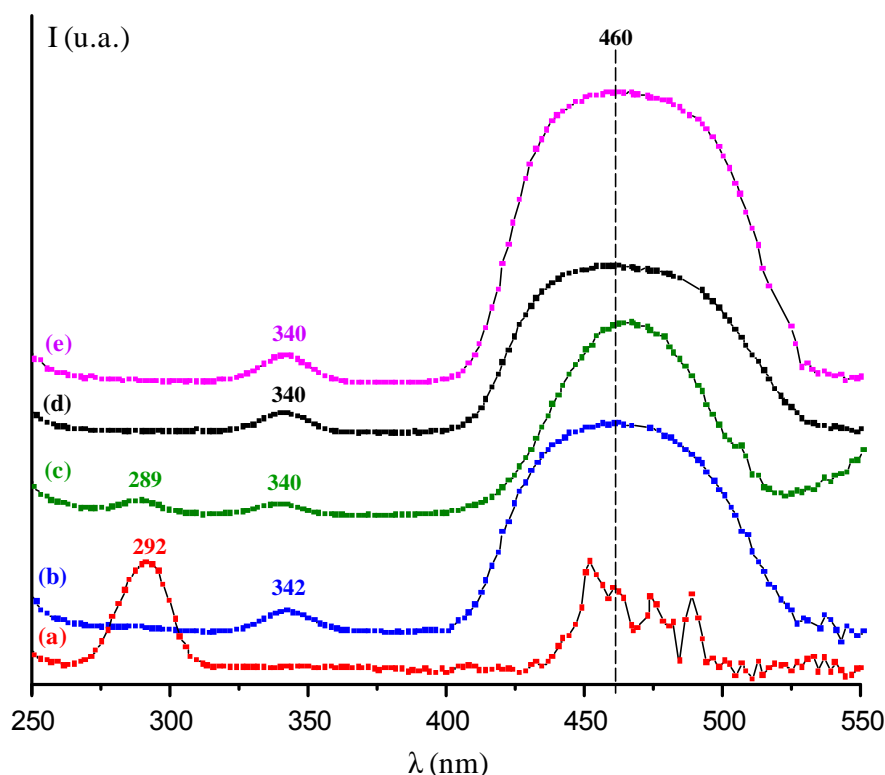


Figure 66 : Spectres d'excitation des poudres de (a) YAG :Pr, (b) YAG :Ce,Pr, (c) YAG :Ce,Pr,Cr, (d) YAG :Ce,Gd et (e) YAG :Ce

La matrice YAG :Pr présente plusieurs bandes d'absorption. La Figure 67 représente le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} [162]. Ainsi la bande localisée à 292 nm sur le spectre d'excitation correspond aux transitions entre le niveau fondamental $4f^2$ et les niveaux excités $4f5d$ de l'ion Pr^{3+} . On observe également un groupe de bandes localisé entre 425 et 500 nm. Ce groupe correspond quant à lui aux transitions f-f entre le niveau fondamental $^3\text{H}_4$ et les niveaux $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$, $^1\text{I}_6$ et $^3\text{P}_2$.

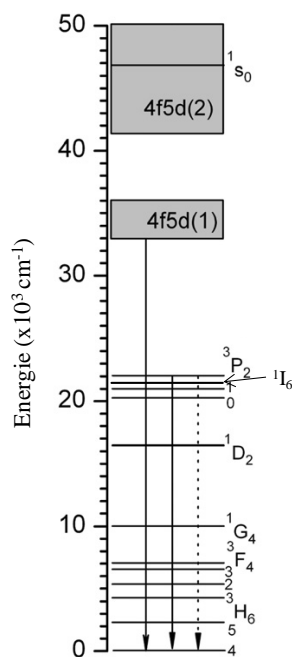


Figure 67 : Schéma du diagramme des niveaux d'énergie de Pr^{3+}

Si on en vient maintenant à la matrice YAG :Ce,Pr, elle présente deux bandes d'absorption centrées sur 342 et 460 nm : ces bandes sont à attribuer respectivement aux transitions entre le niveau fondamental $^2F_{5/2}$ (ou $^2F_{7/2}$) et les niveaux excités $^2D_{5/2}$ et $^2D_{3/2}$ de l'ion Ce^{3+} .

En ce qui concerne la matrice YAG :Ce,Pr,Cr, elle présente trois bandes d'absorption localisées aux alentours de 289, 340 et 460 nm. La bande localisée à 340 nm provient de la transition $^2F_{5/2}$ (ou $^2F_{7/2}$) \rightarrow $^2D_{5/2}$ de l'ion Ce^{3+} . Celle localisée à 289 nm peut être attribuée aux transitions entre le niveau fondamental $4f^2$ et les niveaux excités $4f5d$ de l'ion Pr^{3+} ^[58] mais aussi aux transitions électroniques entre les états 4A_2 et 4T_1 de l'ion Cr^{3+} ^[66]. Cette dernière transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ donne également une bande d'absorption localisée vers 443 nm, incluse dans la bande correspondant aux transitions $^2F_{5/2}$ (ou $^2F_{7/2}$) \rightarrow $^2D_{3/2}$ de l'ion Ce^{3+} (460 nm) ce qui peut peut-être expliquer la différence d'allure de cette bande (460 nm) par rapport à celle observée dans une matrice YAG :Ce ou YAG :Ce,Pr.

Pour finir la matrice YAG :Ce,Gd présente deux bandes d'absorption centrées sur 340 et 460 nm attribuées respectivement aux transitions entre le niveau fondamental $^2F_{5/2}$ (ou $^2F_{7/2}$) et les niveaux excités $^2D_{5/2}$ et $^2D_{3/2}$ de l'ion Ce^{3+} . L'ion Gd^{3+} (se substituant aux ions Y^{3+}) joue ici le rôle de sensibilisateur. Ce co-dopage est particulièrement important pour les propriétés d'émission comme nous allons le voir dans la suite.

b. Propriétés d'émission et rendement quantique sous excitation bleue

La Figure 68 présente les spectres d'émission enregistrés sur les poudres YAG :Pr ; YAG :Ce,Pr et YAG :Ce,Pr,Cr ainsi que les RQ associés sous une excitation de 460 nm. Elle présente aussi une comparaison avec le spectre d'émission de la poudre de YAG :Ce.

La matrice YAG :Pr présente plusieurs pics d'émission sur la plage de longueurs d'onde étudiée. Celui localisé à 488 nm est lié à la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ de l'ion Pr^{3+} . En ce qui concerne le plus intense, localisé à 611 nm, il peut être attribué aux transitions $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$. Le pic localisé à 638 nm peut également être attribué à cette dernière transition^[66].

En ce qui concerne la matrice YAG :Ce,Pr, on retrouve la large bande centrée aux alentours de 550 nm correspondant aux transitions $^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ et $^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de l'ion Ce^{3+} déjà observée pour la matrice YAG :Ce. On observe un pic supplémentaire localisé à 611 nm provenant de la transition $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ de l'ion Pr^{3+} ^[64].

Le spectre d'émission de la matrice YAG :Ce,Pr,Cr présente les mêmes pics que pour la matrice YAG :Ce,Pr avec des pics supplémentaires localisés dans la région 650-750 nm. Ces signaux proviennent d'une transition zéro-phonon de l'ion Cr^{3+} : le pic centré à 688 nm constitue la raie zéro-phonon et ses bandes satellites sont également observées^[66].

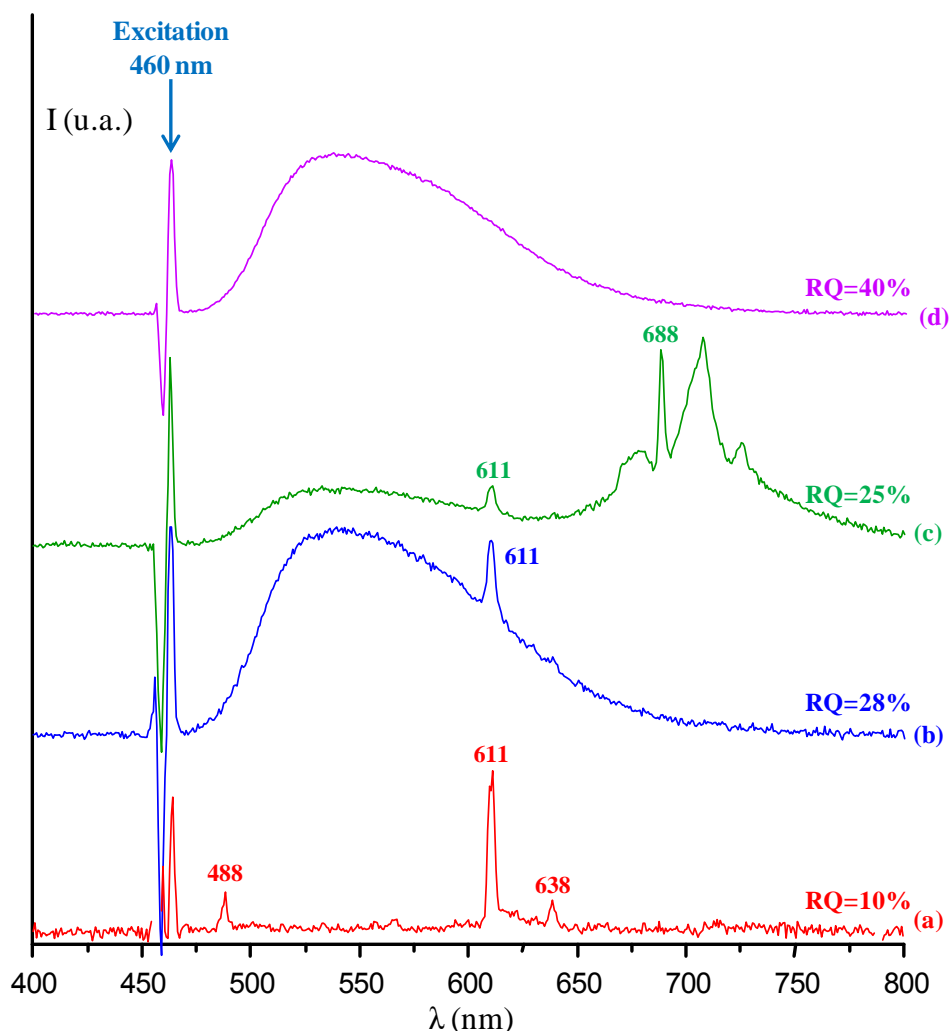


Figure 68 : Spectres d'émission et rendements quantiques des poudres de (a) YAG :Pr, (b) YAG :Ce,Pr, (c) YAG :Ce,Pr,Cr et (d) YAG :Ce sous excitation bleue (460 nm)

Comme nous l'avons précisé, les formulations décrites ci-dessus ont été synthétisées dans le but de montrer la faisabilité d'ajout d'une composante rouge à la matrice de base YAG :Ce synthétisée par voie solvothermale pour une excitation bleue à 460 nm. A la vue des spectres d'émission obtenus, on voit que c'est bien le cas : la distribution spectrale a été améliorée à plus grande longueur d'onde.

L'étude des propriétés d'émission des ces matrices pour d'autres longueurs d'excitation n'a pas été menée mais il est important d'avoir à l'idée que dans le cas de la matrice YAG co-dopée par des ions Ce^{3+} et Pr^{3+} , on peut avoir un transfert d'énergie $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ^[58, 64] et que dans le cas de la matrice YAG tri-dopée par des ions Ce^{3+} , Pr^{3+} et Cr^{3+} on peut avoir des transferts d'énergie $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ et $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ ^[66].

Intéressons-nous maintenant à la matrice de formulation YAG :Ce,Gd. La Figure 69 présente son spectre d'émission et le compare à celui de la matrice YAG :Ce (les deux poudres ont été traitées 4h à 1100°C).

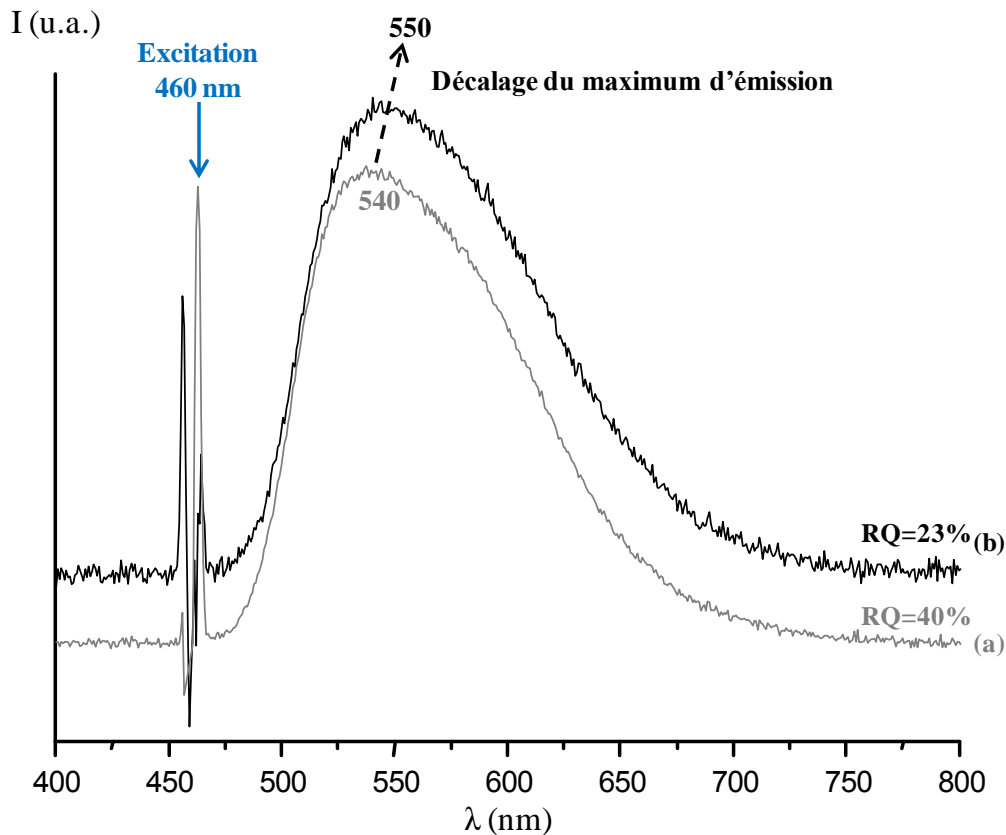


Figure 69 : Spectres d'émission et rendements quantiques des poudres traitées 4h à 1100°C de (a) YAG :Ce et (b) YAG :Ce,Gd sous excitation bleue (460 nm)

Dans la matrice YAG :Ce,Gd , les ions Gd^{3+} viennent se substituer aux ions Y^{3+} dans des sites dodécaédriques (cf. Chapitre 1, III-C). On observe sur les spectres d'émission présentés à la Figure 69 que la présence d'ions Gd^{3+} au sein de la matrice conduit à un léger décalage du maximum d'émission, de 540 nm dans le cas de la matrice YAG :Ce vers 550 nm dans le cas de la matrice YAG :Ce,Gd. Le rayon ionique de l'ion Gd^{3+} est supérieur à celui de l'ion Y^{3+} : $r_{Gd^{3+}} = 1,06\text{\AA}$ et $r_{Y^{3+}} = 1,015\text{\AA}$ dans des sites dodécaédriques^[163]. Ainsi, cette substitution génère une modification du paramètre de maille, une distance interatomique Ce-O plus courte entraînant une modification du champ cristallin. Celle-ci entraînent un décalage du maximum d'émission du cérium trivalent vers de plus grandes longueurs d'onde^[163].

En ce qui concerne les RQ observés pour les formulations présentées dans ce paragraphe, ils sont tous inférieurs à celui de la matrice YAG :Ce. Pour égaler ou dépasser les performances du YAG :Ce seul, les taux de co-dopants doivent être optimisés. Cette optimisation n'a pas été entreprise dans le cadre de ces travaux de thèse.

c. Composante rouge « hybride »

Une autre composante rouge a également attiré notre attention. Cette dernière, dont la synthèse est maîtrisée au sein du laboratoire, est une matrice comportant une partie organique ainsi nous la qualifierons d’« hybride ». Nous ne la décrivons pas dans le cadre de ce mémoire pour des raisons de confidentialité, nous nous intéressons uniquement à ses propriétés d’émission sous excitation bleue. Elle présente notamment un RQ de 23% sous excitation à 460 nm, meilleur que celui observé pour la matrice YAG :Pr (RQ=10%). La Figure 70 présente le spectre d’émission de cette composante hybride enregistré sous une excitation de 460 nm à 300K au moyen du dispositif comprenant une sphère d’intégration.

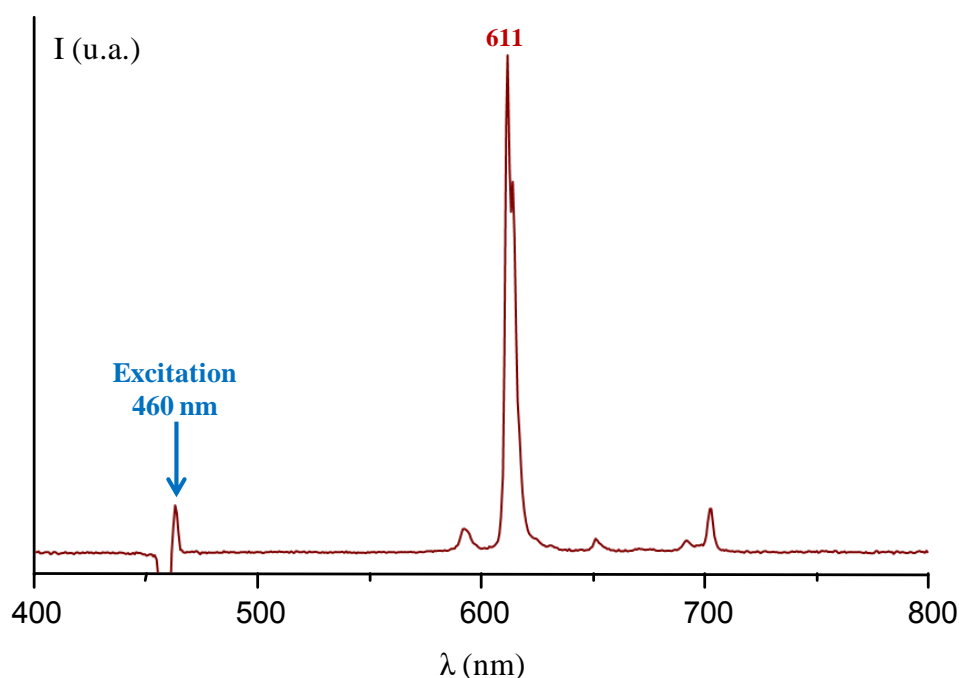


Figure 70 : Spectre d’émission de la composante rouge hybride sous excitation bleue (460 nm)

En résumé :

Nous avons démontré la possibilité d’obtenir des matrices présentant toutes une bande d’absorption compatible avec le signal d’une LED bleue et une réponse spectrale en émission permettant de combler le manque de contribution dans le rouge de la matrice YAG :Ce.

V. Simulation colorimétrique à 460 nm

Une étude par simulation colorimétrique en collaboration avec le CEA-LETI a été menée afin d'identifier la formulation YAG :Ce + luminophore rouge permettant de générer de la lumière blanche à partir d'une excitation bleue (LED 460 nm). Ces résultats ont été obtenus avec l'aide de Marianne Consonni du Laboratoire des Composants pour l'Eclairage. Cette simulation a permis de déterminer dans quelles proportions les luminophores sélectionnés doivent être mélangés pour obtenir une couleur la plus proche du blanc idéal et répondant au mieux aux exigences de l'éclairage intérieur, soit un IRC>90 et une température de couleur comprise entre 3000 et 4000K.

Les conditions de calculs de la simulation sont les suivantes :

- ✓ le spectre final correspond à la somme des spectres émis par les différents luminophores (chaque spectre est considéré indépendant des autres),
- ✓ tout le flux de la LED d'excitation est absorbé et converti par les luminophores,
- ✓ tous les luminophores sont éclairés par la même puissance incidente,
- ✓ il n'y a pas de phénomène de saturation.

Le logiciel calcule les proportions de flux des luminophores qui maximisent l'IRC du spectre final et détermine dans ces conditions la température de couleur et les coordonnées trichromatiques atteintes.

La matrice YAG :Ce utilisée pour la réalisation de ces simulations est celle préparée par voie solvothermale (comme décrite au paragraphe II-B) et ayant subi un traitement thermique de réduction à 1500°C (chez le partenaire Baïkowski).

En ce qui concerne le luminophore émettant dans le rouge, deux types de poudres ont été testées : la matrice YAG :Pr et la composante rouge hybride dont les propriétés optiques ont été présentées au paragraphe IV-C.

Les résultats théoriques obtenus par simulation colorimétrique sont présentés dans le Tableau 15. Ces résultats tiennent compte de l'efficacité des luminophores (rendement quantique) et sont normalisés à un total de 1.

Résultats		
% YAG :Ce	0,08	0,29
% YAG :Pr	0,92	0
% Hybride	0	0,71
Température de couleur (K)	3124	1874
IRC	91	82
x	0,43	0,61
y	0,4	0,5

Tableau 15 : Résultats de la simulation colorimétrique pour une excitation à 460 nm

En résumé :

Le mélange répondant au mieux aux exigences de l'éclairage intérieur correspond à un mélange YAG :Ce + YAG :Pr : une température de couleur de 3124K est atteinte avec un IRC=91. Les coordonnées trichromatiques restent cependant un peu éloignées de celles du blanc idéal ($x=1/3$, $y=1/3$) mais correspondent à un bon compromis.

VI. Revêtements composites

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre introductif, le projet « Luminosurf » visait, entre autres, à développer des panneaux lumineux de grandes dimensions grâce à un dépôt de nanoluminophores inorganiques. L'élaboration de revêtements, à partir des matériaux élaborés dans le cadre du projet, a été étudiée par le CEA. Cependant, notre équipe disposant des matériels appropriés, nous nous sommes intéressés à la solution qui consiste à disperser la poudre lumineuse de YAG :Ce dans une matrice polymère pour obtenir un revêtement composite luminophores / polymère.

A- Elaboration des composites

Les composites sont préparés à partir d'un mélange d'une résine époxy commerciale (Résinence Déco Intérieur®, résine époxy-polyamine) avec les poudres lumineuses : dans tous les cas, un luminophore émettant dans le rouge (YAG :Pr ou hybride) est ajouté au YAG :Ce afin de modifier la température de couleur.

Deux types de matrice YAG :Ce ont été utilisées : celle préparée par nos soins par voie solvothermale (comme décrite au paragraphe II-B) et une fournie par notre partenaire Baïkowski. Dans le cas de la

matrice YAG :Ce préparée par voie solvothermale, la poudre résultant de la suspension étuvée à 80°C a ensuite été calcinée 4h à 1100°C puis un traitement thermique de réduction a été réalisé, puisque ce sont ces résultats qui conduisent aux performances optiques les plus pertinentes. Ce traitement réducteur a été réalisé dans nos locaux avec la procédure suivante : montée en température contrôlée, rampe de 5°C.min⁻¹, température de palier de 1300°C, durée de palier de 3 heures, refroidissement laissé libre (convexion du four). L'intégralité du traitement est réalisé sous balayage H₂/N₂ (5%/95%). La matrice YAG :Ce préparée chez Baïkowski a été synthétisée par voie solide. La procédure étant confidentielle, nous ne connaissons pas plus de détails, mis à part le fait que la poudre subit un traitement de réduction à 1500°C pendant plusieurs heures.

En ce qui concerne le luminophore émettant dans le rouge, deux types de poudres ont été testées : la matrice YAG :Pr et la composante rouge hybride dont les propriétés optiques ont été présentées au paragraphe IV-C.

Différents taux de charge de composante rouge par rapport à la masse totale de YAG :Ce utilisée pour la réalisation des revêtements composites ont été testés.

A ces deux luminophores (YAG :Ce+composante rouge) nous avons également dans certains cas ajouté des particules d'alumine (50% en masse par rapport à la masse totale de charges, fournie par Baïkowski). En effet, au cours du projet « *Luminosurf* », l'influence de l'alumine utilisée comme réflecteur sur les performances optiques de la poudre YAG :Ce (1%) préparée par voie sol-gel a été étudiée (les résultats obtenus sont présentés en Annexe A page 208). Il a été démontré qu'une économie en luminophores d'environ 20% est possible et ce sans modifier les propriétés d'émission de lumière du luminophore.

Les mélanges résine époxy/charges (luminophores + alumine) sont tous réalisés avec un taux de charges massique de 5% par rapport à la masse de résine époxy utilisée. Le mélange est homogénéisé par un moyen mécanique, qui ne sera pas détaillé pour des raisons de confidentialité liée à une demande de brevet, puis coulé dans un moule afin d'obtenir le revêtement.

Nous avons montré que seules les particules de YAG :Ce préparées par voie solvothermale et ayant subi un traitement thermique à une température strictement inférieure à 800°C pouvaient être redispersées en milieu aqueux acide. Toutefois, ces traitements thermiques ne conduisent pas aux performances optiques les plus pertinentes si bien que nous avons travaillé sur une mise en forme faisant appel à un mélangeur mécanique.

Notons également que les performances optiques des matrices en sortie d'autoclave offrent un intérêt non négligeable pour une mise en forme sur des substrats sensibles à la température (mise en forme

par spray ou par dip-coating par exemple) et pour l’ouverture vers des marchés tels que ceux de la décoration, l’éclairage d’ambiance ou encore la signalisation – marchés pour lesquels un rendement lumineux important n’est pas crucial au vu des normes actuelles.

La photo présentée sur la Figure 71 montre les 12 revêtements composites élaborés et précise l’utilisation ou non d’alumine (comme réflecteur) ainsi que la nature et les taux de composante rouge utilisés. On observe que les revêtements composites obtenus sont homogènes, impliquant une bonne distribution des propriétés de luminescence. Cette technique d’élaboration présente également l’avantage d’être relativement facile à mettre en œuvre (notamment le coulage n’entraîne pas la présence de bulles d’air).

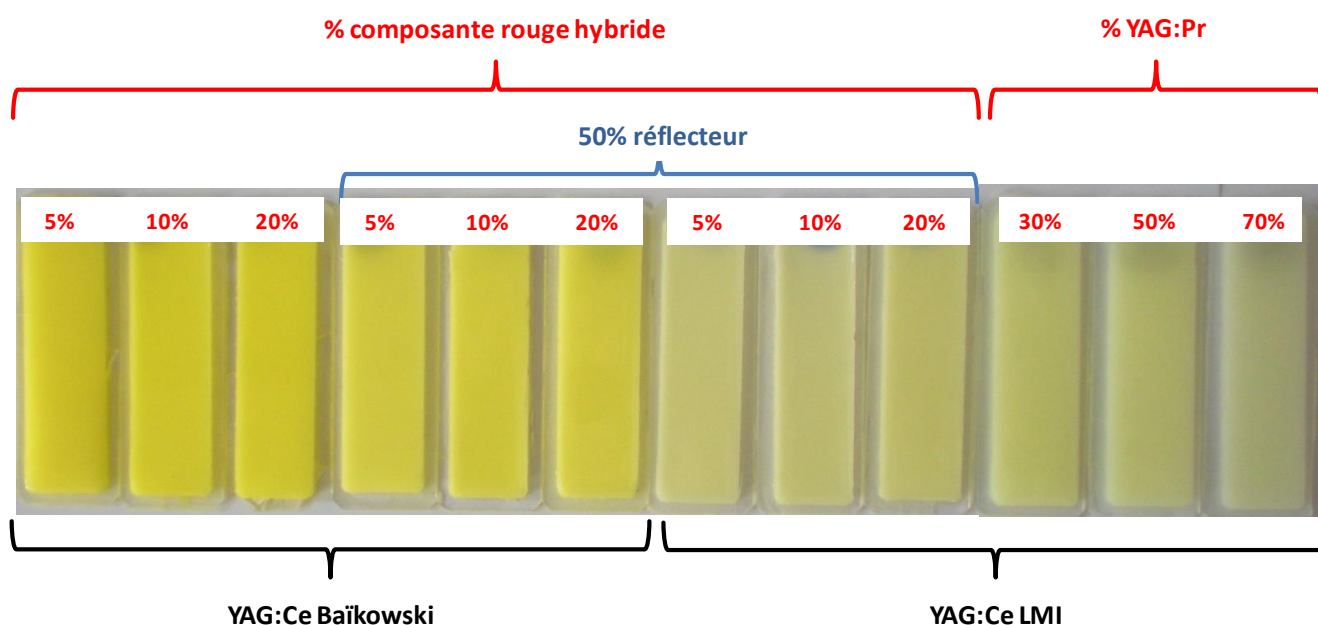


Figure 71 : Photos et condition d’obtention des revêtements composites réalisés

B- Propriétés optiques des composites

Nous avons cherché à caractériser optiquement les revêtements obtenus. Les spectres d’émission des composites ont été réalisés au moyen d’un montage utilisant une lampe Xénon (détaillé en Annexe F page 224).

La Figure 72 présente les spectres d’émissions enregistrés pour une excitation à 460 nm, à 300K pour les revêtements composites obtenus à partir de la poudre de YAG :Ce préparée par voie solvothermale.

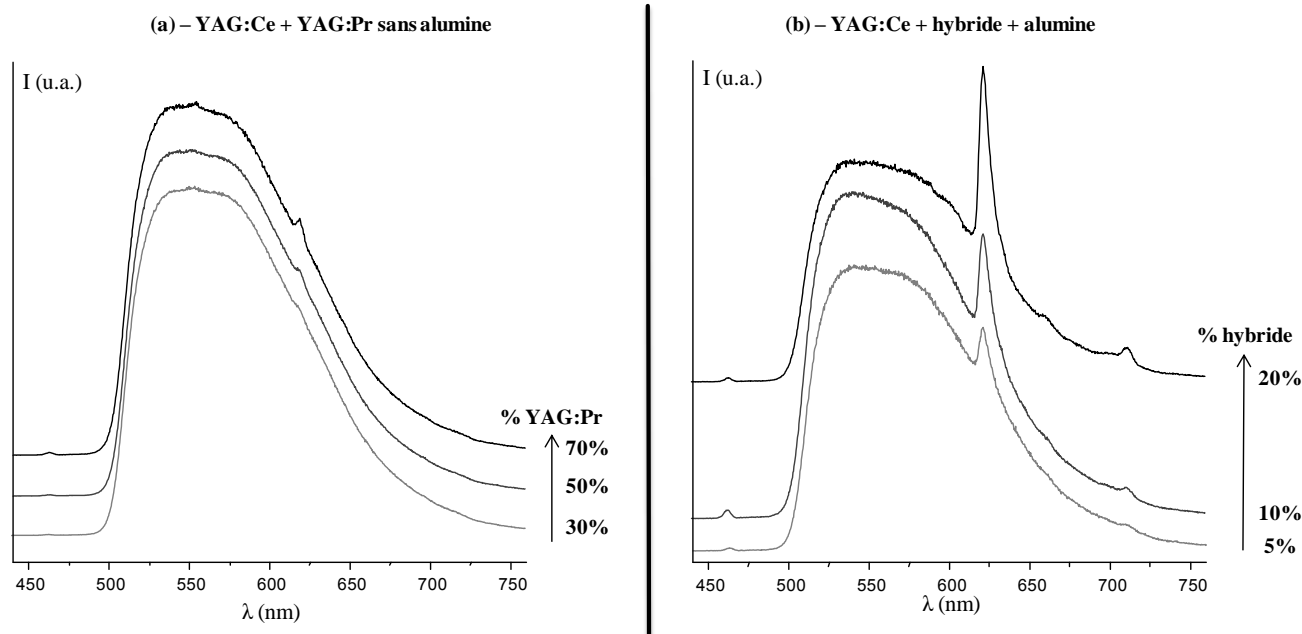


Figure 72 : Spectres d'émission des revêtements composites élaborés avec YAG :Ce préparé par voie solvothermale + (a) YAG :Pr et (b) composante rouge hybride + alumine sous excitation bleue (460 nm)

Globalement, on constate, pour les deux cas de composites réalisés à partir de la matrice YAG :Ce élaborée par voie solvothermale, que l'on incorpore bien la composante rouge avec la raie caractéristique centrée sur 620 nm.

Si l'on s'intéresse désormais aux revêtements obtenus avec le YAG :Ce préparé par Baïkowski, la Figure 73 présente les spectres d'émissions enregistrés dans les mêmes conditions que pour les autres composites.

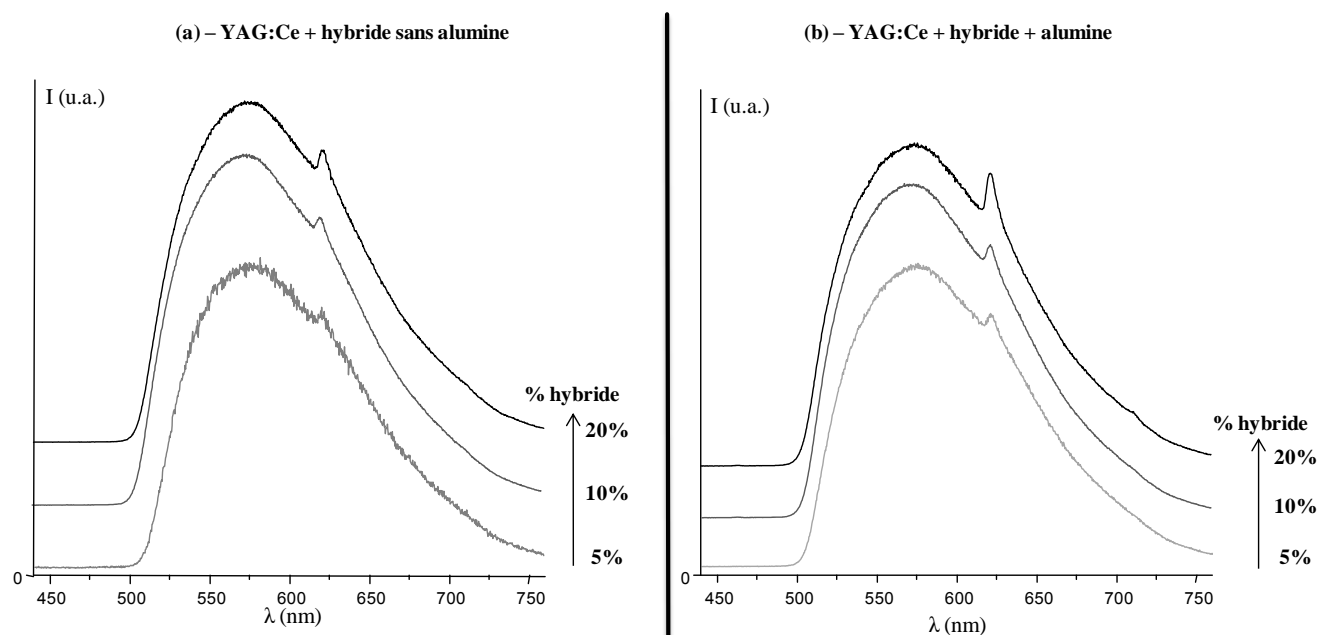


Figure 73 : Spectres d'émission des revêtements composites élaborés avec YAG :Ce Baïkowski + (a) composante rouge hybride et (b) composante rouge hybride + alumine sous excitation bleue (460 nm)

De la même façon que pour les composites étudiés précédemment, on observe l'incorporation de la composante rouge hybride avec la raie caractéristique centrée sur 620 nm.

Les rendements quantiques (RQ) des composites ont été déterminés sous excitation bleue à 460 nm au moyen du dispositif comprenant une sphère d'intégration. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 16. Notons que ces résultats doivent être interprétés de manière globale. En effet les mesures sont réalisées sur une portion du revêtement composite découpée (carré de surface $\approx 1\text{cm}^2$) ; les revêtements étant de plus réalisés par coulage manuel dans des moules fabriqués au sein du laboratoire, il est possible que les épaisseurs diffèrent d'un revêtement à un autre, pouvant entraîner des variations du rendement quantique non linéaire en fonction du pourcentage de composante rouge ajoutée. Nous avons cependant pris le soin de faire différents prélèvements (zones différentes) dont les résultats sont parfaitement en accord avec ceux présentés.

Matrice YAG :Ce utilisée	Composante rouge utilisée	% composante rouge	% alumine	RQ(%)
YAG :Ce Baïkowski	Hybride	5	0	64
		10		55
		20		71
		5	50	64
		10		67
		20		68
YAG :Ce Voie solvothermale	Hybride	5	50	49
		10		43
		20		38
	YAG :Pr	30	0	46
		50		43
		70		52

Tableau 16 : Rendements quantiques des composites sous excitation bleue (460 nm)

A la vue de ces résultats, plusieurs observations peuvent être réalisées :

- on note une influence positive de l'alumine, une économie de 50% en luminophores peut être réalisée, en effet les mêmes performances optiques sont atteintes dans le cas des composites YAG :Ce Baïkowski + hybride avec ou sans alumine ;
- la composante hybride semble plus « efficace » que la matrice rouge YAG :Pr puisque, quelle que soit la composante rouge ajoutée au YAG :Ce préparé par voie solvothermale, on observe des performances optiques similaires mais avec l'utilisation d'une quantité moindre de poudre hybride d'autant plus que dans ce cas la moitié des charges est de l'alumine.

En résumé :

Les revêtements composites « résine époxy / charges (luminophores + alumine) » présentés dans ce paragraphe constituent une étude préliminaire au sein de notre laboratoire. Nous avons montré la possibilité d'obtenir des revêtements composites homogènes au moyen d'une technique d'élaboration relativement facile à mettre en œuvre.

Les propriétés optiques d'émission et les rendements quantiques sous excitation bleue ont montré leur utilisation potentielle pour générer de la lumière blanche à partir d'une LED bleue. Nous avons également démontré qu'une économie de luminophores était possible par adjonction de particules d'alumine au mélange résine époxy/poudres luminescentes.

Les caractérisations menées sur ces composites n'ont pas pu être plus approfondies. En effet, comme nous l'avons précisé, dans le cadre du projet « *Luminosurf* », le CEA était en charge de la réalisation de revêtements pouvant être par la suite intégrés dans des démonstrateurs (D1, démonstrateur projecteur type plafonnier et D2, démonstrateur surface plane ; décrits en Annexe B page 210).

VII. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la synthèse par voie solvothermale de la matrice YAG :Ce et à d'autres formulations permettant une amélioration de la réponse spectrale du YAG :Ce sous excitation bleue, ainsi qu'aux caractérisations structurales, morphologiques et optiques des matériaux élaborés.

Le procédé solvothermal réalisé en autoclave dans des solvants glycols permet l'obtention d'une suspension colloïdale stable avec une dispersibilité élevée de nanoparticules de YAG à une température de synthèse relativement basse (225°C) par rapport aux techniques classiques de céramisation (1500°C).

L'influence d'un traitement thermique sur la cristallinité, la morphologie et la dispersibilité de la poudre de YAG :Ce(1%) préparée par voie solvothermale a été étudiée par différentes techniques. Nous avons mis en évidence que pour des températures de post-traitement $\leq 500^\circ\text{C}$, on observe des particules de diamètre moyen de l'ordre de 30 nm, correspondant à une agrégation de particules primaires qui présentent un diamètre de 5-10 nm. Une étude par zétamétrie a permis de démontrer que les poudres pouvaient être redispersées en milieu aqueux et sans phénomène d'agglomération pour $2 < \text{pH} < 8,5$ et ceci jusqu'à un traitement thermique de 500°C : des suspensions stables présentant un potentiel zêta $\zeta > +20 \text{ mV}$ sont obtenues. Au-delà de cette température de 500°C , on observe un phénomène d'agrégation des particules mis en évidence par microscopies et toute re-dispersion des particules en milieu aqueux est impossible.

La nécessité de travailler avec des suspensions stables de particules pour une mise en forme de qualité sur des surfaces de grandes dimensions constitue l'intérêt de cette étude pour les applications visées.

Différents paramètres de synthèse ont été étudiés notamment la concentration initiale en précurseurs métalliques qui n'influe pas sur la nature de la phase obtenue mais qui entraîne cependant un accroissement de la taille des NPs primaires et des agrégats ainsi qu'une polydispersité plus importante. Une modification dans la nature des dopants de la matrice YAG n'induit pas de modifications structurales et morphologiques par rapport à la matrice YAG:Ce : la synthèse glycothermale permet donc de synthétiser un large panel de formulations autour de la matrice YAG.

L'étude des spectres d'excitation enregistrés sur les matrices élaborées a montré la bonne adéquation entre les propriétés optiques de ces matrices et la source d'excitation envisagée dans une nouvelle génération de lampes propres, à savoir dans ce chapitre une LED bleue classique InGaN-GaN (460 nm). Les performances optiques de la matrice YAG:Ce peuvent être nettement améliorées en réalisant un traitement de réduction permettant de réduire les ions Ce^{4+} en Ce^{3+} .

Des revêtements composites luminescents homogènes « résine époxy / luminophores » ont également été élaborés par une mise en œuvre simple.

Enfin, d'autres revêtements ont été élaborés dans le cadre du projet « *Luminosurf* » qui a permis de développer un système d'éclairage grande surface performant. Les dispositifs atteignent des surfaces de 0,1 à 0,5m² et ont des rendements de 67 lm.W⁻¹, à comparer aux meilleurs produits d'éclairage de type spot de lumière à LEDs actuels de Philips qui sont à 88 lm.W⁻¹ et ce pour des qualités de lumière équivalentes en IRC et température de couleur.

Les dispositifs D2, surface plane, ont un potentiel d'amélioration encore important. Il a été montré que 50% de l'énergie était perdue à l'injection dans le guide en PMMA malgré une structuration déjà sophistiquée mais perfectible. Un autre axe d'amélioration touche aux techniques d'extraction de la lumière après photo-conversion, c'est-à-dire à la structuration des composites, notamment en surface, contenant les luminophores.

Ce dispositif D2, même s'il peut encore être amélioré, est déjà industrialisable et commercialement attractif notamment pour les applications de signalétique. En termes de retombées directes, Visio-Technic envisage de commercialiser un produit de signalétique basé sur la technologie « *Luminosurf* ».

CHAPITRE 3

L'ASSOCIATION LED UV ET LUMINOPHORES

Table des figures.....	140
Table des tableaux.....	141
I. Introduction.....	142
II. Synthèse de $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ sous forme de poudre	143
III. Caractérisations structurales et morphologiques des poudres.....	145
A- Poudres émettant dans le rouge.....	145
a. Caractérisations structurales	145
b. Caractérisations morphologiques	147
B- Poudres émettant dans le bleu	148
a. Caractérisations structurales	148
b. Caractérisations morphologiques	152
C- Détermination des fractions relatives d'euporium divalent et trivalent.....	156
a. Mesures d'aimantation	156
b. Spectroscopie Mössbauer	157
IV. Propriétés optiques de $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ sous forme de poudre	160
A- Caractéristiques de l'euporium divalent	160
B- Etude sous excitation UV.....	161
a. Poudres émettant dans le rouge	161
i. Propriétés d'excitation	161
ii. Propriétés d'émission.....	162
b. Poudres émettant dans le bleu	163
i. Propriétés d'excitation	163
ii. Propriétés d'émission.....	166
iii. Déclin de la fluorescence	168
iv. Rendements quantiques et Coordonnées trichromatiques.....	169
C- Etude sous excitation VUV.....	172
a. Propriétés d'excitation.....	172
b. Propriétés d'émission	173
V. Mélange de différents luminophores et simulation colorimétrique	176
VI. Revêtement nanocomposite $\text{PVP}/\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	178
A- Choix du polymère : la Poly(N-vinyl pyrrolidone) ou PVP	178
a. Propriétés physico-chimiques de la PVP.....	179
b. Comportement photochimique de la PVP	179
B- Elaboration du nanocomposite $\text{PVP}/\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	181
C- Caractérisations structurales, morphologiques et optiques du nanocomposite	
$\text{PVP}/\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	182
a. Caractérisations structurales	182
b. Caractérisations morphologiques	185
c. Propriétés optiques du nanocomposite dans l'UV-Visible.....	187

D- Etude du photovieillissement du nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺	188
a. Spectres IR de la PVP seule	188
b. Spectres IR du nanocomposite PVP/BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	190
c. Cinétiques de photooxydation	191
E- Evolution des propriétés optiques du nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ au cours du photovieillissement.....	193
VII. Conclusion	194

Table des figures

Figure 74 : Photo d'un bécher contenant une solution de nitrates/urée, au point de combustion spontanée après quelques minutes d'irradiation micro-ondes.....	144
Figure 75 : Photos des poudres obtenues pour (a) $(f/o)_{th}$ et (b) $3(f/o)_{th}$ sous excitation UV (254 nm)	144
Figure 76 : Diffractogrammes X des poudres émettant dans le rouge obtenues pour (a) $(f/o)_{th}$ (b) $3(f/o)_{th}$ et (c) la fiche JCPDS 24-0053 pour $Ba(NO_3)_2$	146
Figure 77 : Spectres infrarouges des poudres émettant dans le rouge obtenues pour (a) $(f/o)_{th}$ et (b) $3(f/o)_{th}$ avant lavage.....	147
Figure 78 : Images MEB pour les poudres émettant dans le rouge obtenues pour $(f/o)_{th}$ et $3(f/o)_{th}$ (x30000) ...	147
Figure 79 : Diffractogrammes X des poudres émettant dans le bleu obtenues pour (a) $(f/o)_{th}$ (b) $3(f/o)_{th}$ et (c) le diffractogramme simulé pour BAM : Eu^{2+}	148
Figure 80 : Diffractogrammes X des poudres émettant dans le bleu obtenues pour $3(f/o)_{th}$ (a) avant lavage, (b) après lavage acide et (c) le diffractogramme simulé pour BAM : Eu^{2+}	149
Figure 81 : Spectres infrarouges des poudres émettant dans le bleu obtenues pour (a) $(f/o)_{th}$ (b) $3(f/o)_{th}$ avant lavage et (c) $3(f/o)_{th}$ après lavage	150
Figure 82 : Diffractogrammes X des poudres émettant dans le bleu obtenues pour $3(f/o)_{th}$ (a) avant réduction et (b) après réduction	151
Figure 83 : Images MEB pour les poudres émettant dans le bleu obtenues pour $(f/o)_{th}$ et $3(f/o)_{th}$	153
Figure 84 : Images MEB pour la poudre émettant dans le bleu obtenue pour $3(f/o)_{th}$ (a) après lavage acide et (b) après réduction	154
Figure 85 : Cliché MET pour la poudre émettant dans le bleu obtenue pour $3(f/o)_{th}$ après lavage acide	154
Figure 86 : Images MEB d'une poudre commerciale de BAM : Eu	155
Figure 87 : Aimantation réduite en fonction du champ magnétique à 3,5K pour les poudres émettant dans le bleu obtenues pour $3(f/o)_{th}$ (a) avant lavage, (b) après lavage et (c) après réduction (les chiffres indiqués sur les courbes représentent la fraction d'euporium divalent).....	157
Figure 88 : Spectre Mössbauer sur ^{151}Eu à 77K pour la poudre émettant dans le bleu pour $3(f/o)_{th}$ après lavage acide.....	158
Figure 89 : Spectre Mössbauer sur ^{151}Eu à 77K pour la poudre émettant dans le bleu pour $3(f/o)_{th}$ après réduction	159
Figure 90 : Schéma du diagramme des niveaux d'énergie de Eu^{2+}	161
Figure 91 : Spectre d'excitation enregistré à 300 K sur la poudre émettant dans le rouge	162
Figure 92 : Spectre d'émission enregistré à 300 K sur la poudre émettant dans le rouge	162
Figure 93 : Spectre d'excitation pour la poudre bleue après lavage acide puis après traitement de réduction .	164
Figure 94 : Symétrie ponctuelle des différents sites de substitution possible pour Eu^{2+} dans la matrice BAM ...	164
Figure 95 : Spectres d'excitation résolus en 5 bandes gaussiennes pour la poudre bleue (a) après lavage acide puis (b) après traitement de réduction.....	165
Figure 96 : Spectres d'émission enregistrés à 300 K sur les poudres émettant dans le bleu.....	167
Figure 97 : Spectres d'émission sous excitation UV résolus en 3 bandes gaussiennes pour la poudre bleue (a) après lavage acide puis (b) après traitement de réduction.....	167
Figure 98 : Déclin de la fluorescence de la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de l'ion Eu^{2+} pour la poudre bleue après lavage acide.....	169
Figure 99 : Positionnement des poudres bleues dans le diagramme de chromaticité C.I.E. 1931	171
Figure 100 : Spectres d'excitation des poudres bleues purifiées – comparaison avec une poudre commerciale	172
Figure 101 : Spectres d'émission des poudres bleues pour une excitation à 173 nm (300K)	174
Figure 102 : Spectres d'émission sous excitation VUV résolus en 3 bandes gaussiennes pour la poudre bleue (a) après lavage acide puis (b) après traitement de réduction.....	174
Figure 103 : Formule chimique de la Poly(N-vinyl pyrrolidone).....	179

Figure 104 : Mécanisme de photooxydation de la PVP	180
Figure 105 : Films nanocomposites PVP/ BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ élaborés (a,b) avec et (c) sans action mécanique lors du mélange poudre/polymère.....	181
Figure 106 : Diffractogrammes X de (a) film PVP vierge, (b) film nanocomposite PVP/BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ et (c) poudre de BAM :Eu	182
Figure 107 : Spectres infrarouge de (a) film PVP vierge, (b) film nanocomposite PVP/BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ et zoom de comparaison entre films/ poudre de BAM :Eu en encart	183
Figure 108 : Spectres UV-Visible du film PVP vierge et du film nanocomposite PVP/BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	184
Figure 109 : Clichés MET du nanocomposite PVP/BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	185
Figure 110 : Images MEB du nanocomposite PVP/BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	186
Figure 111 : Image de microscopie confocale du nanocomposite PVP/BAM:Eu ²⁺ ($\lambda_{exc}=405nm$).....	186
Figure 112 : Spectres d'émission (a,b) et d'excitation(c,d) pour le nanocomposite PVP/BAM:Eu ²⁺ (a,c) et pour la poudre BAM :Eu (b,d).....	187
Figure 113 : Spectres IR entre (a) 1900-1500 cm ⁻¹ et (b) 1100-700 cm ⁻¹ du film de PVP vierge au cours de la photooxydation	189
Figure 114 : Spectres IR entre (a) 1900-1500 cm ⁻¹ et (b) 1100-700 cm ⁻¹ du film nanocomposite au cours de la photooxydation	190
Figure 115 : Cinétiques de photooxydation à $\lambda > 300$ nm de films de PVP vierge et de nanocomposite	192
Figure 116 : Spectres d'émission (a) et d'excitation (b) pour le nanocomposite PVP/BAM:Eu ²⁺ à l'état initial et après 80h de photovieillissement.....	193

Table des tableaux

Tableau 17 : Bilan des caractérisations structurales et morphologiques pour les poudres obtenues pour le rapport f/o optimal	155
Tableau 18 : Fraction d'euporium divalent mesurée par aimantation et par spectroscopie Mössbauer pour les différents échantillons de BAM :Eu	159
Tableau 19 : Bilan des déconvolutions réalisées sur les spectres d'excitation pour la poudre bleue après lavage acide puis après réduction – Maximums et aires de chaque gaussienne – Comparaison et attribution des bandes en termes de sites de substitution pour Eu ²⁺	165
Tableau 20 : Bilan des déconvolutions réalisées sur les spectres d'émission sous excitation UV pour la poudre bleue après lavage acide puis après réduction – Maximums et aires de chaque gaussienne – Comparaison et attribution des bandes en termes de sites de substitution pour Eu ²⁺	168
Tableau 21 : Rendements quantiques des poudres bleues pour une excitation à 254 et 365 nm	170
Tableau 22 : Coordonnées trichromatiques des poudres bleues pour une excitation à 365 nm	170
Tableau 23 : Bilan des déconvolutions réalisées sur les spectres d'émission sous excitation VUV pour la poudre bleue après lavage acide puis après réduction – Maximums et aires de chaque gaussienne – Comparaison et attribution des bandes en termes de sites de substitution pour Eu ²⁺	175
Tableau 24 : Résultats des simulations colorimétriques pour une excitation à 162, 254 ou 365 nm	177
Tableau 25 : Propriétés physiques de la Poly(N-vinyl pyrrolidone)	179
Tableau 26 : Attribution des principales bandes d'absorptions de la PVP	183

I. Introduction

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, la recherche s'oriente actuellement vers le développement de films luminescents, de plus en plus utilisés dans les nouveaux dispositifs d'éclairage, aussi la synthèse de nanoluminophores est un atout pour aller vers l'obtention de films homogènes. En effet, comparé aux poudres luminescentes utilisées dans les dispositifs classiques, les films luminescents présentent une meilleure conductivité thermique, un plus haut degré d'uniformité et une meilleure adhérence sur les substrats concernés ^[156, 164-167]. Un autre avantage essentiel des films est l'utilisation de moins de matière pour un meilleur recouvrement de surface.

Ainsi, si à l'heure actuelle la plupart des luminophores rencontrés dans les dispositifs d'éclairage sont fabriqués par des techniques classiques de céramisation (ou voie solide) à très haute température, conférant aux matériaux des morphologies hétérogènes à gros grains, il est nécessaire de développer de nouvelles stratégies de synthèse permettant un contrôle de la taille et de la morphologie. Ceci permettra l'amélioration des propriétés optiques mais aussi l'optimisation de la mise en forme et l'élaboration de revêtements luminescents homogènes.

Aussi dans le cadre de ma thèse, parallèlement au projet « *Luminosurf* », je me suis intéressée à la synthèse du luminophore bleu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ par une voie de synthèse non conventionnelle : la synthèse par combustion assistée par micro-ondes. Nous verrons que ce luminophore est un bon candidat pouvant être utilisé dans une nouvelle génération de lampes propres associant LEDs et luminophores ou bien utilisant un plasma comme source d'excitation. Son association avec d'autres luminophores pour générer de la lumière blanche a été étudiée par simulation colorimétrique. Je me suis également intéressée à la mise en forme du luminophore bleu élaboré. Sa dispersion dans une matrice polymère pour obtenir un revêtement nanocomposite polymère/particules luminescentes a également été étudiée. L'influence des charges sur le photo-vieillissement sera présentée ainsi que l'influence de la photo-oxydation sur l'évolution des propriétés optiques des nanocomposites.

II. Synthèse de $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ sous forme de poudre

Le luminophore bleu de formulation $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM :Eu) a été élaboré par un protocole de synthèse non conventionnel : la **combustion assistée par micro-ondes**. Notre étude est uniquement basée sur la matrice dopée avec un pourcentage molaire en ions europium de 10%, ce pourcentage étant considéré dans la littérature comme celui permettant d'accéder aux meilleures propriétés optiques sous excitation UV et VUV. Nous étudierons donc la matrice de composition nominale suivante : $\text{Ba}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$. Les travaux présentés ici s'appuient sur ceux réalisés par Z. Chen *et al.*^[143]

Cette synthèse est basée sur une réaction d'oxydoréduction entre des sels de nitrates métalliques [$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] jouant le rôle de comburant et un carburant organique [urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] jouant quant à lui le rôle de combustible. Ce protocole de synthèse permet de réaliser la réduction des ions Eu^{3+} en ions Eu^{2+} .

Les précurseurs métalliques sont dissous en proportions stœchiométriques dans une certaine quantité d'eau distillée sous agitation. L'urée est ensuite ajoutée à cette solution avec un certain rapport molaire d'urée par rapport à la quantité totale de nitrates (rapport noté f/o dans la suite du manuscrit). L'influence de ce rapport sur la pureté du matériau final sera discutée par la suite. Le rapport molaire théorique (ou stœchiométrique) $(f/o)_{\text{th}}$ est déterminé en se basant sur les valences oxydantes et réductrices des réactifs (comburant et combustible respectivement)^[152]. Dans notre cas, on a $(f/o)_{\text{th}} = 2,36:1$ selon l'équation de réaction suivante :



La solution de précurseurs est ensuite placée au centre d'un four à micro-ondes domestique opérant à sa puissance maximale (900 W). La solution bout et subit une déshydratation suivie par la décomposition des sels de nitrate et de l'urée générant la production de gaz (N_2 , CO_2 et H_2O). Le système finit par atteindre son point de combustion spontanée et une flamme jaunâtre est observée (Figure 74). Ce procédé, très exothermique, dure seulement quelques minutes et produit au final une poudre blanche très friable et aérée.

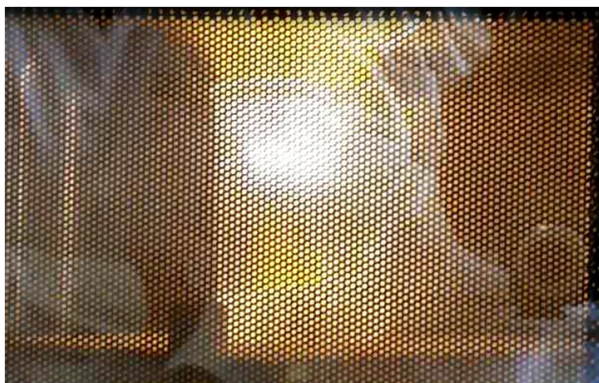


Figure 74 : Photo d'un bécher contenant une solution de nitrates/urée, au point de combustion spontanée après quelques minutes d'irradiation micro-ondes

Quel que soit le rapport (f/o) utilisé pour la synthèse, on obtient à la fois une poudre émettant dans le bleu, émission liée à l'euprécium divalent mais aussi une poudre émettant dans le rouge, vraisemblablement liée, quant à elle, à des résidus d'euprécium trivalent.

Pour les applications visées dans le cadre de ces travaux de thèse, la partie qui nous intéresse est celle émettant dans le bleu. Nous avons pu constater que plus le rapport (f/o) augmente, plus la quantité de poudre émettant dans le bleu est présente en grande quantité. C'est dans l'échantillon synthétisé avec le rapport $3(f/o)_{th}$ que nous obtenons la part la plus importante de luminophore bleu (cf. Figure 75b), ainsi nous considérerons ce rapport comme le rapport (f/o) optimal. En effet, d'autres rapports $(f/o) > 3(f/o)_{th}$ ont également été testés mais ne conduisent pas à une meilleure proportion de poudre émettant dans le bleu. Pour $3,5(f/o)_{th}$ la poudre présente un aspect « brûlé » et pour des taux supérieurs à $3,5(f/o)_{th}$, la réaction n'a pas lieu : la combustion ne se produit pas.

Dans la suite du manuscrit, notre étude sera focalisée sur deux rapports molaires : $(f/o)_{th} = 2,36:1$ et $3(f/o)_{th} = 7,08:1$. La Figure 75 présente une photo des poudres obtenues sous excitation UV (254 nm) pour ces deux rapports.

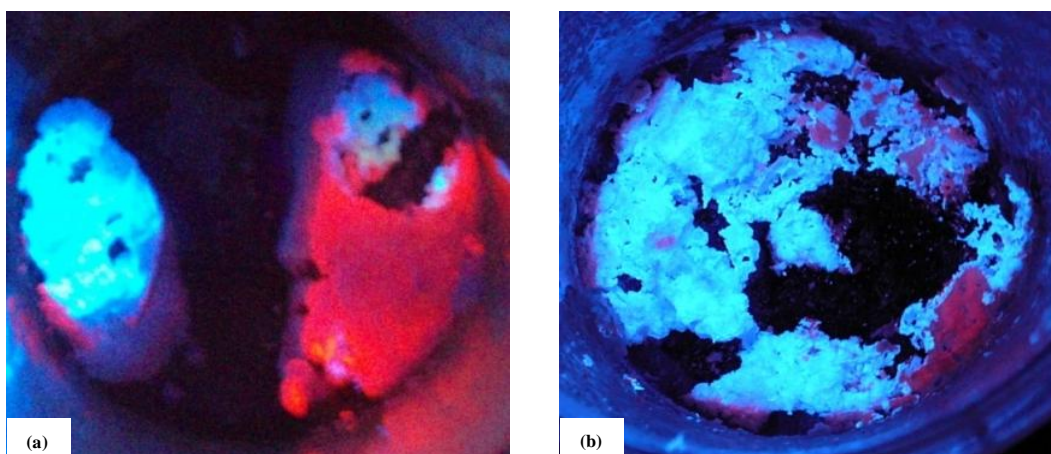


Figure 75 : Photos des poudres obtenues pour (a) $(f/o)_{th}$ et (b) $3(f/o)_{th}$ sous excitation UV (254 nm)

Nous avons caractérisé dans le détail chaque type de poudre : chaque partie (bleu et rouge) est manuellement isolée et caractérisée.

Nous verrons par la suite que la poudre émettant dans le bleu synthétisée pour 3(f/o)_{th}, qui est celle qui nous intéresse plus particulièrement, ne correspond pas à une phase BAM pure. Ainsi, une étape supplémentaire de lavage acide (pH ajusté à 2 au moyen d'une solution de HNO₃ concentré) a été ajoutée au protocole décrit précédemment afin de purifier la phase obtenue.

Sur la partie émettant dans le bleu, nous avons également étudié l'influence d'un traitement thermique de réduction sur les propriétés optiques du matériau final. Ce traitement, réalisé sur la poudre ayant subi le lavage acide, a pour but d'augmenter la quantité d'euprium divalent dans nos échantillons. La procédure relative au traitement thermique de réduction est la suivante : montée en température contrôlée, rampe de 5°C.min⁻¹, température de palier de 1300°C, durée de palier de 150 minutes, refroidissement laissé libre (convection du four). L'intégralité du traitement est réalisé sous balayage H₂/N₂ (5%/95%).

III. Caractérisations structurales et morphologiques des poudres^[147, 168]

Comme nous l'avons mentionné dans la partie décrivant le protocole de synthèse, nous obtenons en fin de réaction, un mélange de deux poudres de couleurs différentes sous excitation UV : une émettant dans le bleu et une autre émettant dans le rouge (cf. Figure 75). Chaque type de poudre a été caractérisé par plusieurs techniques : diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (IR-ATR), microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET)... Ces caractérisations sont destinées à analyser les propriétés structurales et morphologiques de nos composés.

A- Poudres émettant dans le rouge

a. Caractérisations structurales

Les diffractogrammes X obtenus pour les poudres rouges pour les deux rapports (f/o) principalement étudiés sont présentés sur la Figure 76.

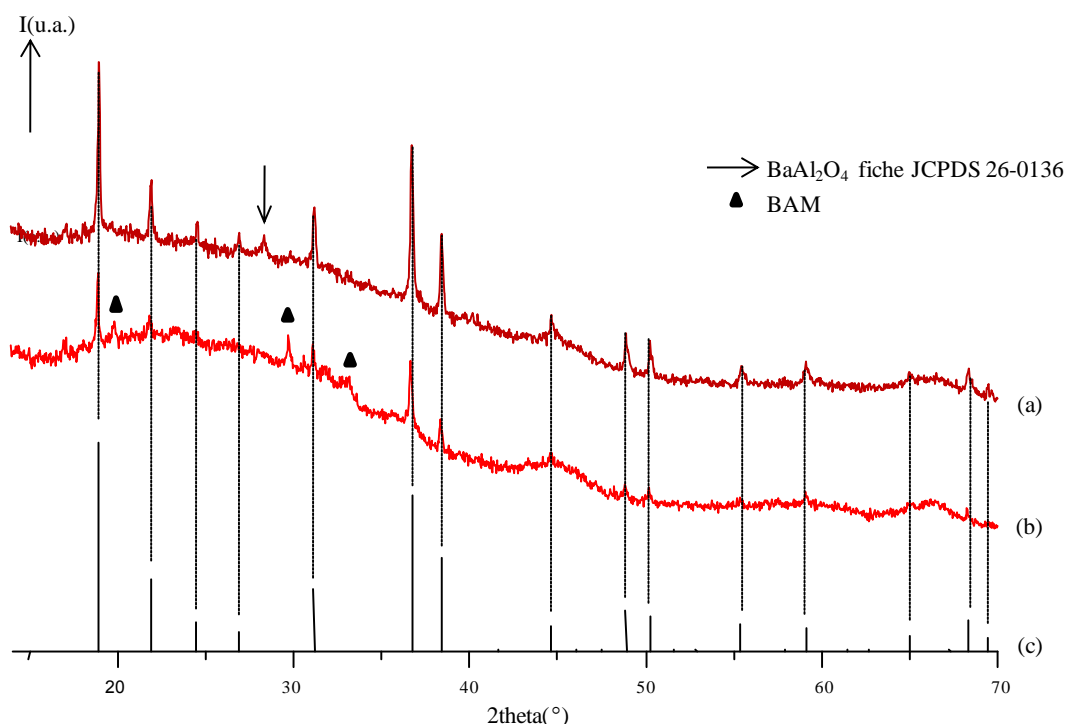


Figure 76 : Diffractogrammes X des poudres émettant dans le rouge obtenues pour (a) $(f/o)_{th}$, (b) $3(f/o)_{th}$ et (c) la fiche JCPDS 24-0053 pour $Ba(NO_3)_2$

A la vue du faible rapport signal sur bruit observé sur ces diffractogrammes X, on peut affirmer que ces poudres émettant dans le rouge présentent toutes deux une faible cristallinité. La bande large centrée sur 25° (2θ) traduit le caractère amorphe de cette matrice. Les pics de diffraction observés sont majoritairement attribués à la phase $Ba(NO_3)_2$, on décèle également quelques pics liés à la phase $BaAl_2O_4$ pour la poudre synthétisée pour $(f/o)_{th}$ et à la phase BAM dans le cas de celle synthétisée pour $3(f/o)_{th}$. La phase $Ba(NO_3)_2$ est présente en quantité moins importante dans la poudre obtenue pour $3(f/o)_{th}$.

Pour le rapport $3(f/o)_{th}$, la couleur rouge semble pouvoir être associée à l'ion Eu^{3+} incorporé dans $Ba(NO_3)_2$ ou dans la phase BAM dans laquelle l'euporium se trouverait sous la forme trivalente.

Une analyse par spectroscopie IR-ATR a également été menée sur ces poudres émettant dans le rouge. Les spectres sont présentés sur la Figure 77.

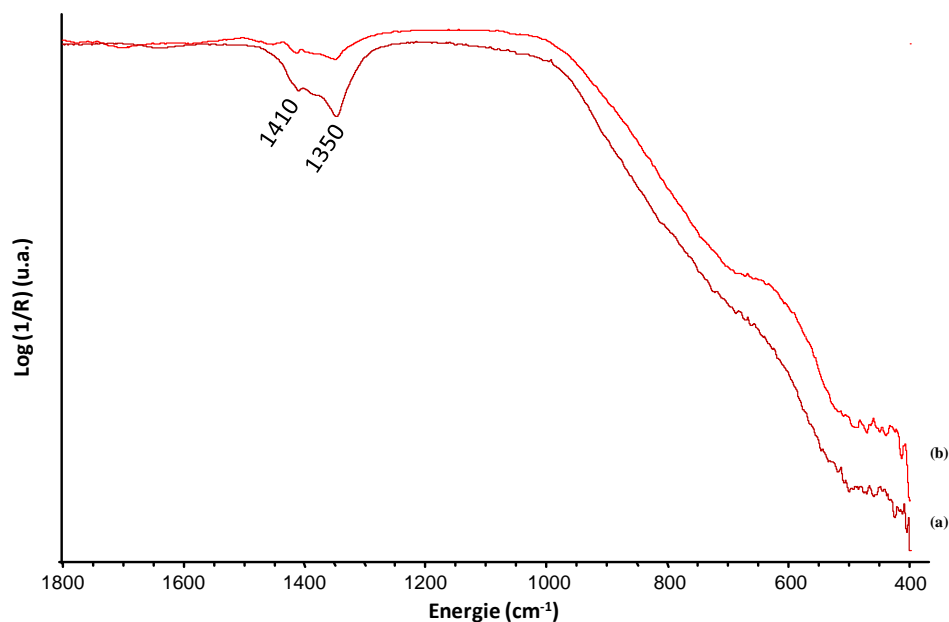


Figure 77 : Spectres infrarouges des poudres émettant dans le rouge obtenues pour (a) $(f/o)_{th}$ et (b) $3(f/o)_{th}$ avant lavage

On observe essentiellement deux bandes de vibration localisées aux alentours de 1350 et 1410 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux groupements nitrates, plus intenses dans le cas de la poudre préparée pour $(f/o)_{th}$. Ces observations corroborent les observations réalisées en DRX. L'allure des spectres entre 400 et 1000 cm^{-1} confirme également que ces phases sont peu cristallisées avec des bandes de vibration des liaisons métal-oxygène peu visibles.

b. Caractérisations morphologiques

La Figure 78 présente les clichés MEB des poudres émettant dans le rouge obtenues pour les deux ratios étudiés. Ces clichés ont été réalisés à la plateforme technologique CASIMIR (Aubière).

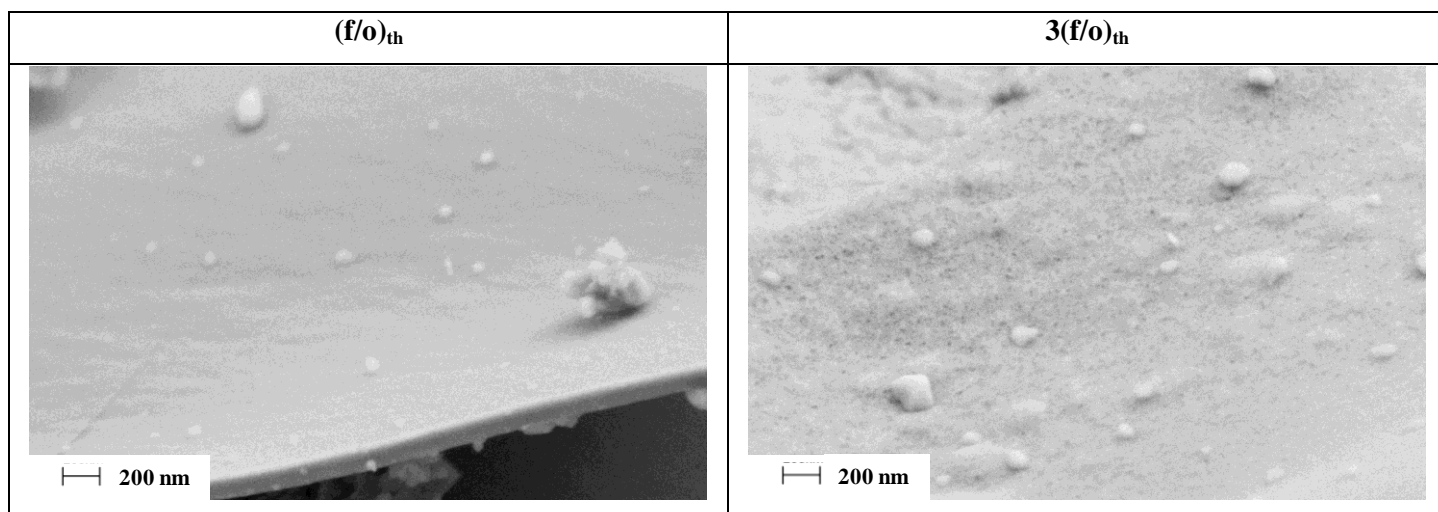


Figure 78 : Images MEB pour les poudres émettant dans le rouge obtenues pour $(f/o)_{th}$ et $3(f/o)_{th}$ ($\times 30000$)

Comme le montre la Figure 78, les poudres émettant dans le rouge ne présentent pas de microstructure particulière (contrairement à celle que nous observerons par la suite sur les poudres émettant dans le bleu): elles sont caractérisées par une surface plutôt lisse. Ceci peut être relié au caractère peu cristallisé des phases obtenues mais il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation.

B- Poudres émettant dans le bleu

a. Caractérisations structurales

Les diffractogrammes X obtenus pour les poudres émettant dans le bleu pour les deux ratios (f/o) principalement étudiés sont présentés sur la Figure 79 et comparés avec le diffractogramme simulé pour la phase BAM :Eu à partir des données cristallographiques^[138-139]. Ce dernier diffractogramme X a été modélisé au moyen du logiciel CaRine Crystallography v3.1.

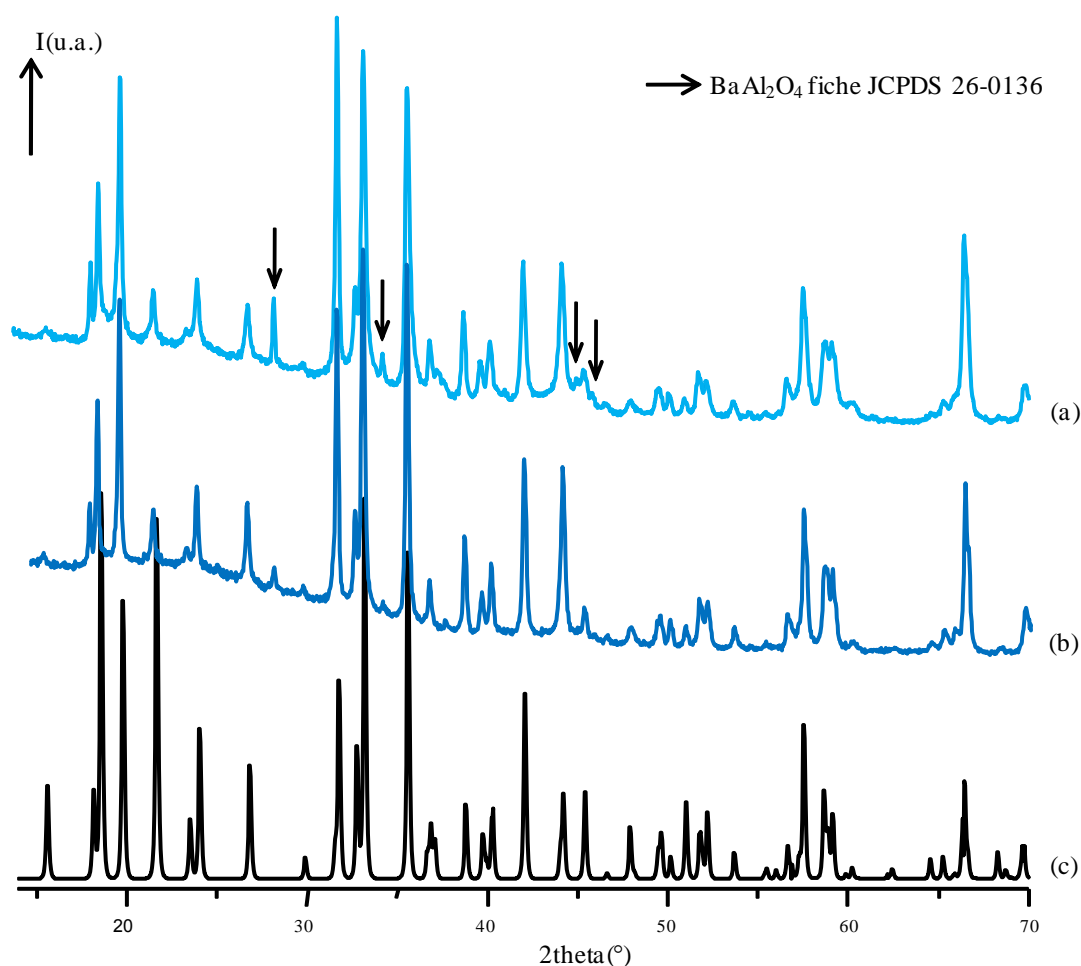


Figure 79 : Diffractogrammes X des poudres émettant dans le bleu obtenues pour (a) (f/o)_{th}, (b) 3(f/o)_{th} et (c) le diffractogramme simulé pour BAM :Eu²⁺

Les diffractogrammes X expérimentaux enregistrés sur les deux parties bleues (Figure 79a et 6b) montrent que les poudres obtenues ne sont pas des phases BAM pures et sont constituées de plusieurs phases. La phase majoritaire correspond bien à la phase BAM désirée mais des pics supplémentaires, notamment celui localisé vers 28° (2θ), prouvent la présence de la phase aluminatée BaAl_2O_4 (fiche JCPDS 26-0136). Cette phase aluminatée est présente en quantité plus importante dans le cas de la poudre synthétisée pour $(f/o)_{th}$. La synthèse réalisée avec le rapport $3(f/o)_{th}$, que nous avons déjà qualifiée d'optimale par rapport à la quantité de poudre bleue obtenue (par rapport à celle de poudre rouge), peut également l'être du point de vue de la structure obtenue puisque l'impureté aluminatée BaAl_2O_4 est minoritaire dans ce cas.

En raison de la présence de cette impureté, nous avons réalisé un lavage acide des phases bleues obtenues. La Figure 80 présente une comparaison de la poudre émettant dans le bleu obtenue pour $3(f/o)_{th}$ avant et après lavage.

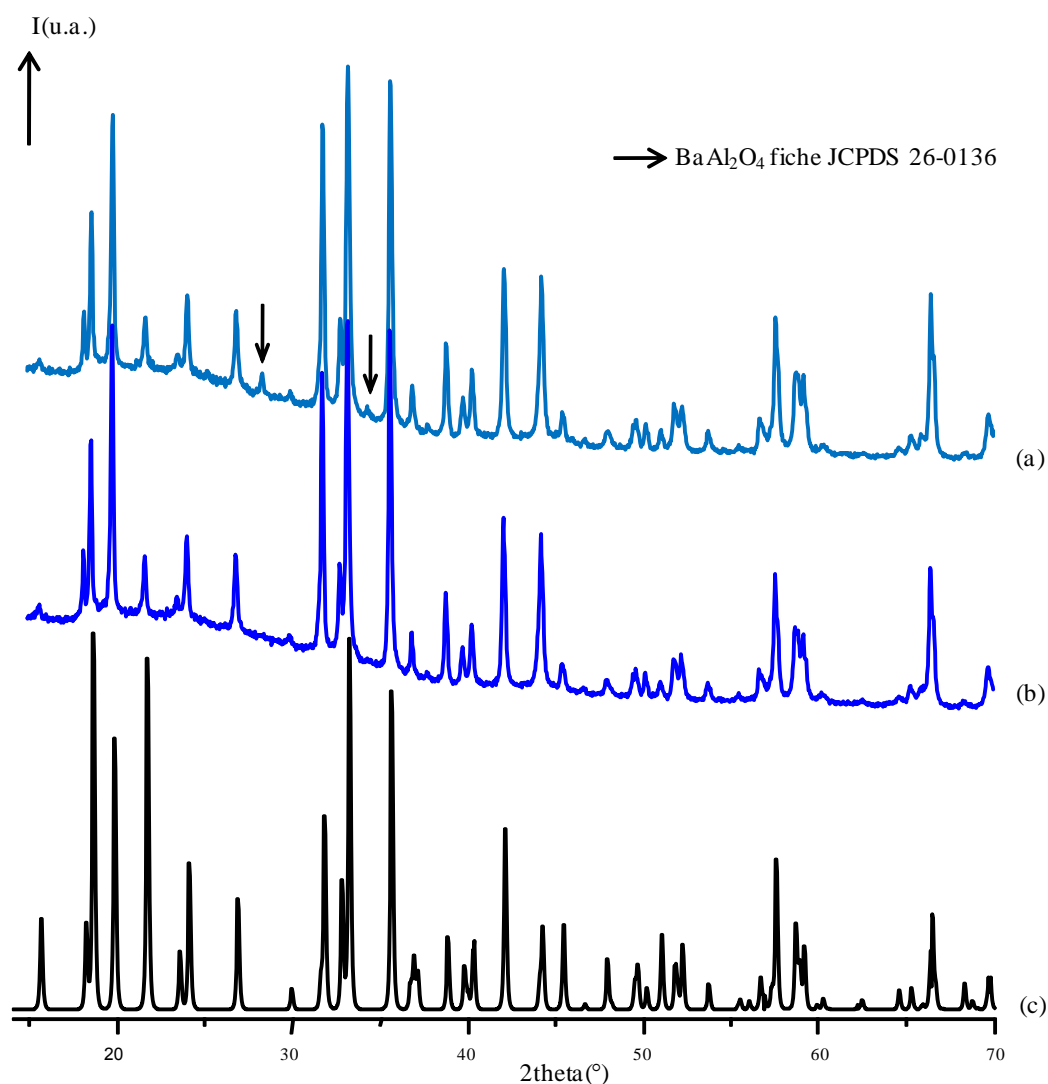


Figure 80 : Diffractogrammes X des poudres émettant dans le bleu obtenues pour $3(f/o)_{th}$ (a) avant lavage, (b) après lavage acide et (c) le diffractogramme simulé pour BAM :Eu²⁺

A la vue de ces diffractogrammes X, on observe que le lavage acide réalisé sur la poudre permet l'obtention de la phase BAM pure (Figure 80b). La phase BaAl_2O_4 , qui n'est plus observée après ce lavage, n'est donc pas « stable » en milieu acide (les mêmes observations ont été réalisées sur la poudre synthétisée avec $(f/o)_{th}$).

Une étude par DRX sur le résidu résultant des eaux de lavage séchées a démontré que l'on formait majoritairement $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. La question du devenir de l'aluminium se pose : on peut supposer qu'il est intégré dans une phase amorphe sans signature DRX puisqu'aucune phase n'a pu être observée sur les diffractogrammes X correspondants. Une étude plus poussée sur ce résidu, par fluorescence X par exemple, devra être menée. Cette étude n'a pas pu être réalisée dans le cadre de ces travaux de thèse.

Une analyse par spectroscopie IR-ATR a également été menée sur ces poudres émettant dans le bleu. Les spectres sont présentés sur la Figure 81.

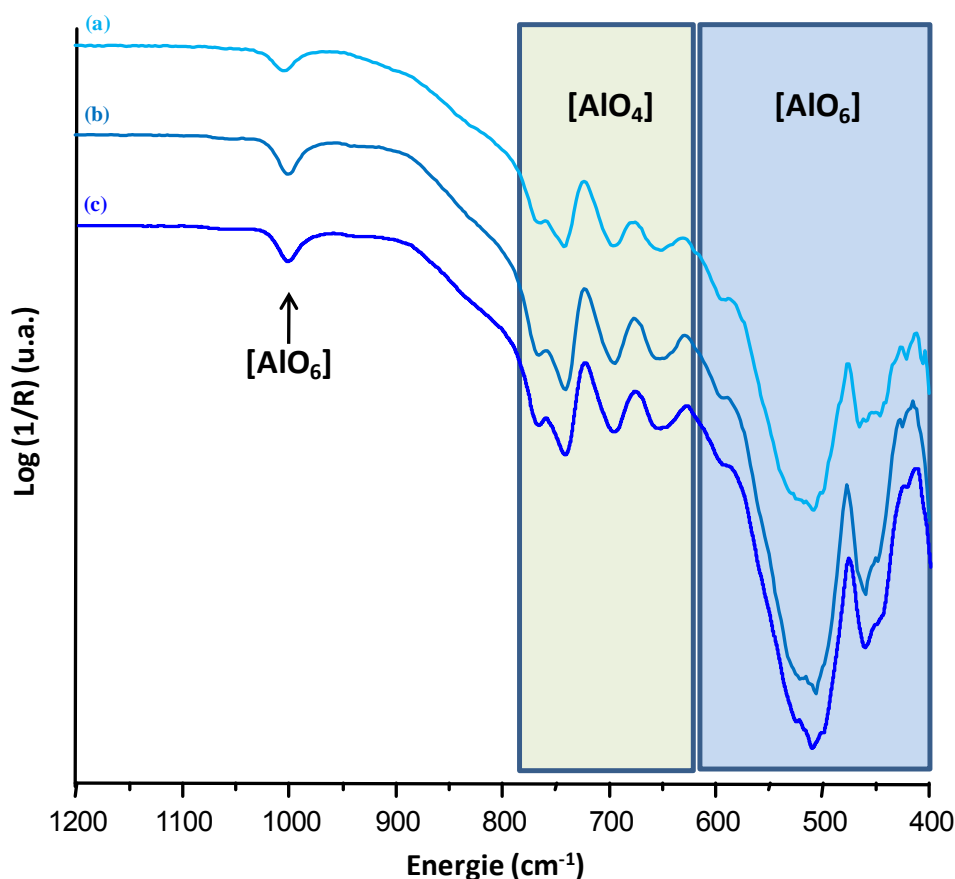


Figure 81 : Spectres infrarouges des poudres émettant dans le bleu obtenues pour (a) $(f/o)_{th}$ (b) $3(f/o)_{th}$ avant lavage et (c) $3(f/o)_{th}$ après lavage

Les bandes de vibrations localisées entre 400 et 1200 cm^{-1} sont caractéristiques des liaisons métal-oxygène (M-O). Aucune bande n'apparaît au-delà de 1000 cm^{-1} . Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, la matrice BAM : Eu^{2+} présente une structure hexagonale au sein de laquelle les blocs spinels sont composés d'aluminium, de magnésium et d'oxygène ($\text{MgAl}_{10}\text{O}_{16}$) organisés en tétraèdre $[\text{AlO}_4]$ et octaèdres $[\text{AlO}_6]$ ^[140]. Les bandes d'absorption IR situées à 1000 cm^{-1} et entre 595 et 445 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des octaèdres $[\text{AlO}_6]$ dans la matrice BAM alors que celles comprises entre 765 et 650 cm^{-1} sont liées aux vibrations des tétraèdres $[\text{AlO}_4]$ ^[169-170].

Ces spectres nous permettent de conclure que l'augmentation du ratio (f/o) n'entraîne pas de modifications sur les bandes de vibration de la matrice BAM. De la même manière, le lavage acide n'entraîne pas de changement.

Nous avons également étudié l'influence d'un traitement thermique de réduction sur la poudre bleue lavée. Les diffractogrammes X avant et après réduction enregistrés sur la poudre émettant dans le bleu obtenue pour le ratio optimal sont présentés à la Figure 82.

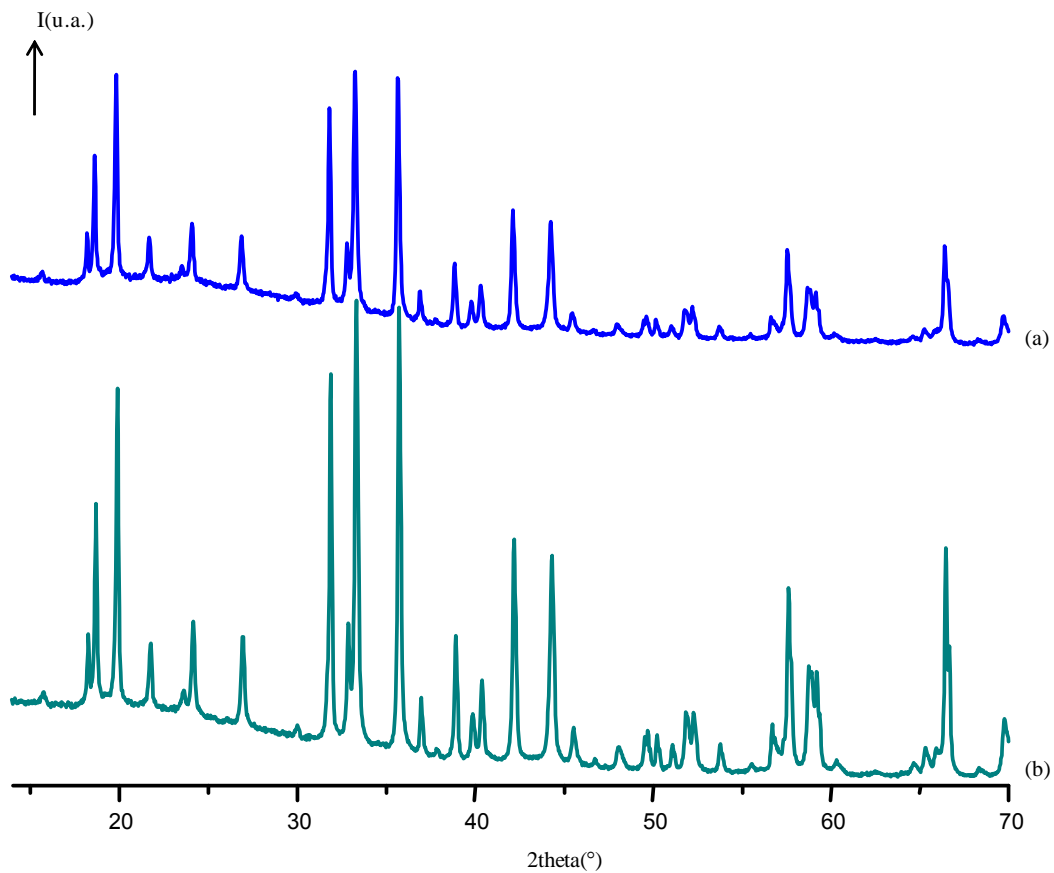


Figure 82 : Diffractogrammes X des poudres émettant dans le bleu obtenues pour $3(f/o)_{\text{th}}$ (a) avant réduction et (b) après réduction

On remarque que le traitement de réduction entraîne une augmentation de la cristallisation de la phase BAM qui se traduit sur le diffractogramme X par un accroissement de l’intensité des raies diffractées. Cette meilleure cristallinité est liée à la température et à la durée du traitement thermique (1300°C, 150 minutes). Ajoutons également que ce traitement de réduction n’entraîne aucune modification en termes de bandes de vibration IR.

La taille des cristallites de la poudre émettant dans le bleu synthétisée avec $3(f/o)_{th}$ avant lavage, après lavage et après réduction, a été estimée au moyen de l’équation de Scherrer^[157] (cf. Chapitre 2 - page 97):

$$\langle D \rangle = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} \cdot \cos\theta}$$

Le pic de diffraction choisi pour réaliser les calculs est celui localisé aux alentours de $26,9^\circ$ (2θ), correspondant au plan $(hkl) = (105)$ du BAM, en raison de sa forte intensité et de son non recouvrement avec d’autres pics de diffraction. En ce qui concerne le composé standard de silice, le pic choisi est celui localisé le plus proche en 2θ de celui du plan (105) du BAM, à savoir celui situé vers $26,7^\circ$ (2θ).

Après calculs, quelle que soit la poudre bleue étudiée (avant lavage, après lavage et après réduction) nous calculons une taille moyenne de cristallites de l’ordre de 40 nm. Les différentes étapes de « purification » de la phase bleue obtenue n’entraînent pas de variation de la taille des cristallites.

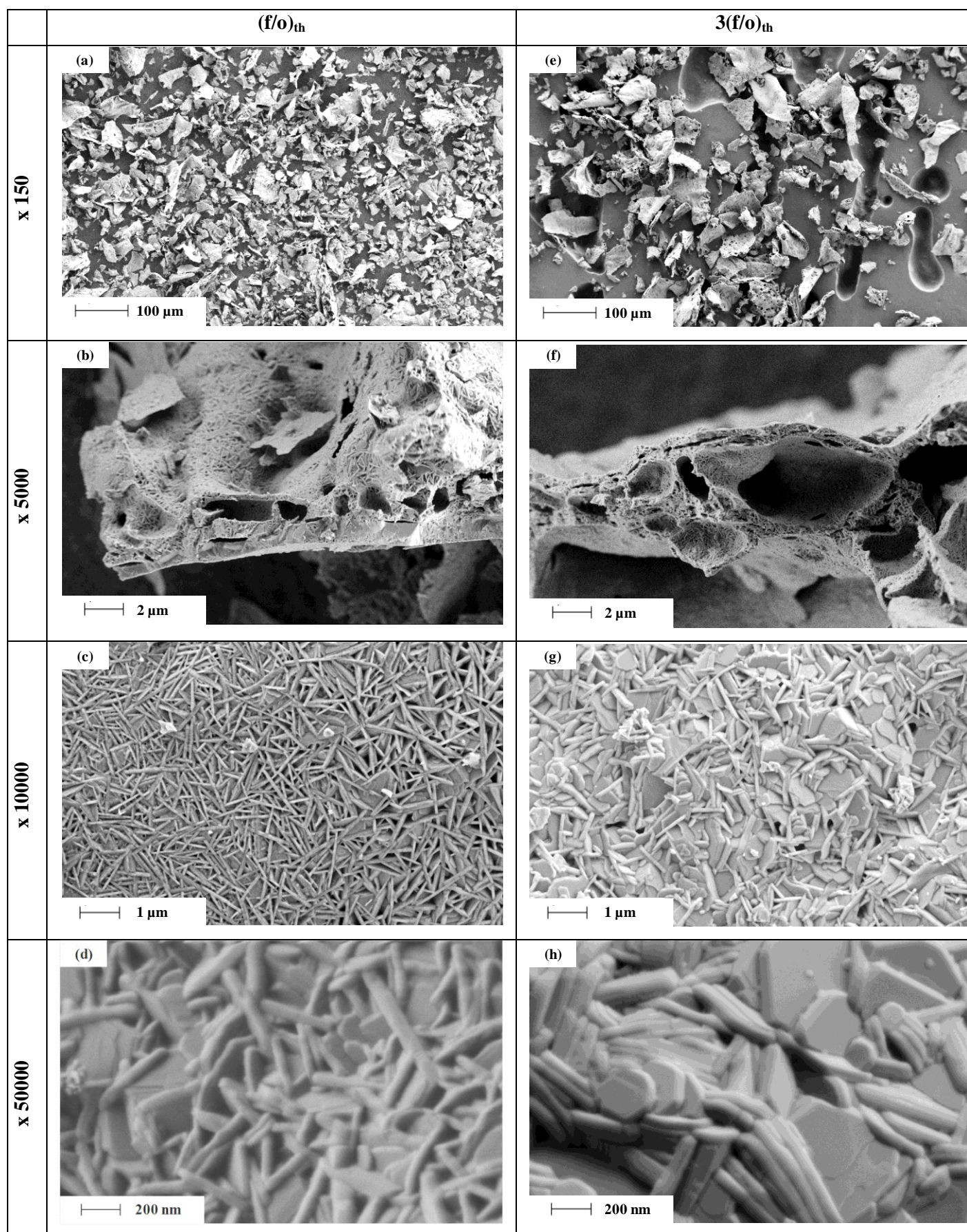
b. Caractérisations morphologiques

La Figure 83 présente les clichés MEB des poudres émettant dans le bleu obtenues pour les deux ratios f/o principalement étudiés, avant lavage et avant réduction.

A la vue de ces images, on constate que ces poudres présentent une microstructure poreuse (Figure 83b et 83f) pouvant être corrélée au caractère exothermique de la réaction de combustion réalisée et surtout à l’émission d’une grande quantité de gaz durant le procédé.

Ces poudres présentent une morphologie (Figure 83c à 83h) très différente de celle observée sur les poudres émettant dans le rouge (Figure 78) : on observe des plaquettes d’épaisseur variant entre 40 et 80 nm et de diagonales comprises entre 200 et 500 nm. On note cependant une organisation des plaquettes différente en fonction du rapport (f/o) utilisé pour la synthèse : l’organisation des plaquettes semble plus fine dans le cas de la poudre synthétisée avec $(f/o)_{th}$.

Ces poudres sont très friables et peuvent ainsi aisément être broyées en fines particules, ce qui est un atout indéniable pour la réalisation de revêtements à partir de luminophores en solution.


 Figure 83 : Images MEB pour les poudres émettant dans le bleu obtenues pour $(f/o)_{th}$ et $3(f/o)_{th}$

Si l'on s'intéresse désormais à l'influence du lavage acide (Figure 84a) puis du traitement thermique de réduction (Figure 84b) sur la morphologie de la poudre obtenue, on constate, pour la poudre élaborée pour le ratio $3(f/o)_{th}$, que ces phases de purification n'entraînent pas de modification de la morphologie.

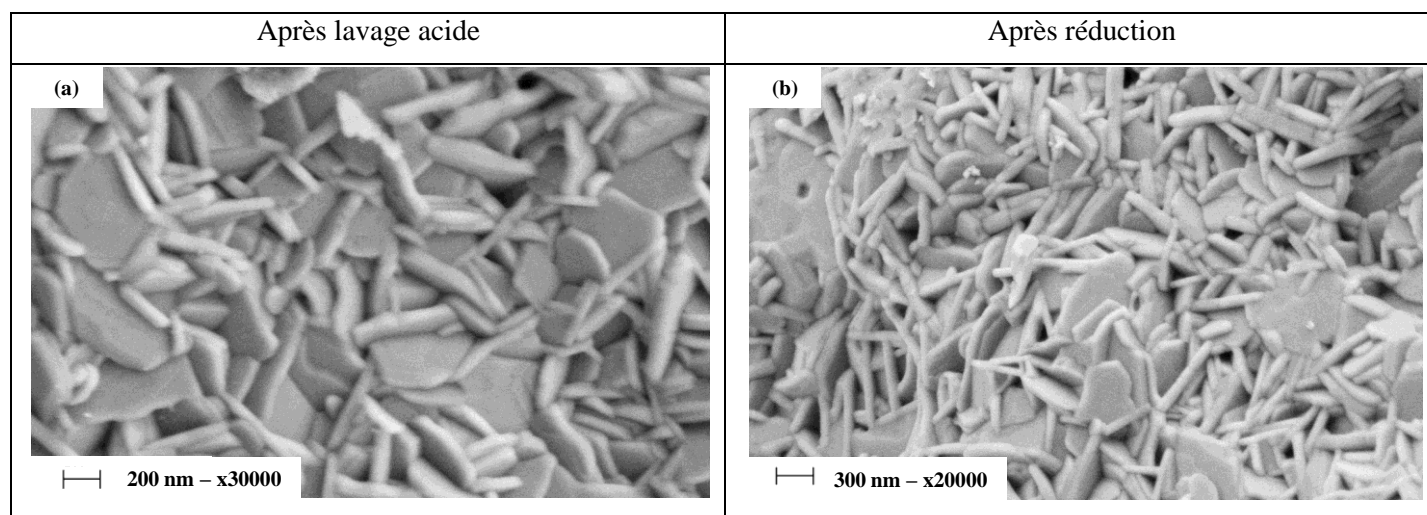


Figure 84 : Images MEB pour la poudre émettant dans le bleu obtenue pour $3(f/o)_{th}$ (a) après lavage acide et (b) après réduction

Cette nanomorphologie plaquettaire (Figure 84a) a été confirmée par la réalisation de clichés MET, comme le montre celui présenté à la Figure 85, obtenu sur la poudre émettant dans le bleu synthétisée pour $3(f/o)_{th}$, après lavage acide. Les clichés MET ont été réalisés au Centre Imagerie Cellulaire Santé (CICS) de la faculté de médecine et pharmacie (Clermont-Ferrand, Université d'Auvergne).

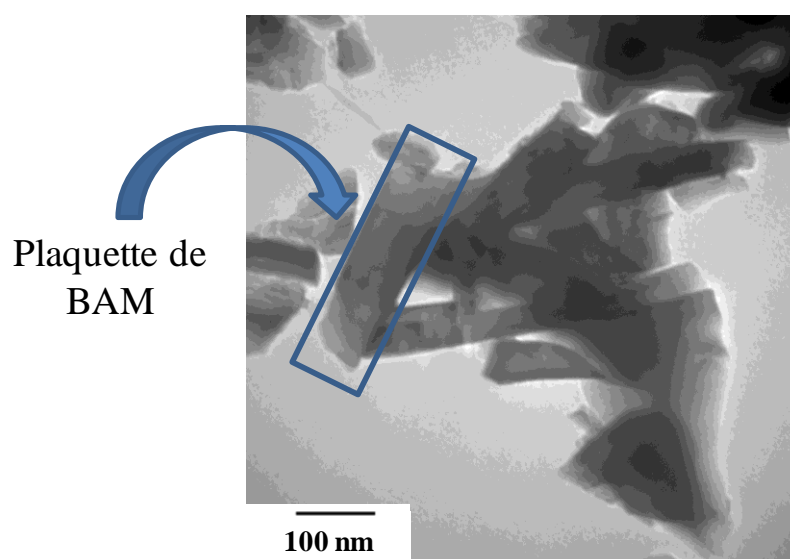


Figure 85 : Cliché MET pour la poudre émettant dans le bleu obtenue pour $3(f/o)_{th}$ après lavage acide

Dans le but de mettre en évidence l'influence du protocole de synthèse sur la morphologie, une comparaison avec un BAM:Eu commercial a été réalisée. Cette poudre de BAM:Eu est commercialisée par Tokyo Kagaku. La Figure 86 présente des clichés MEB réalisés sur cette poudre.

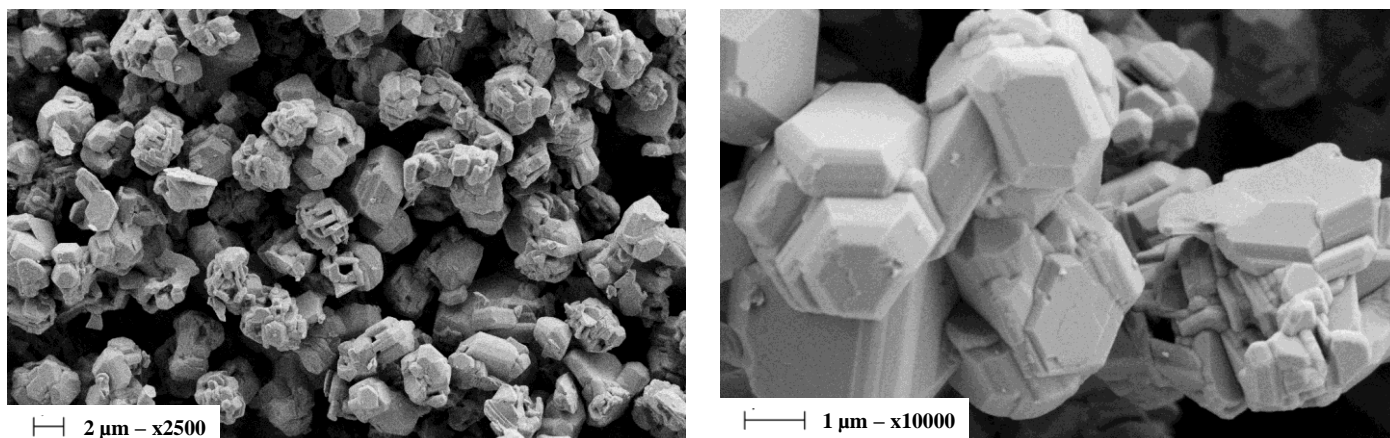


Figure 86 : Images MEB d'une poudre commerciale de BAM:Eu

Ce matériau a probablement été synthétisé par une technique classique de céramisation, après plusieurs heures de calcination à hautes températures ($>1300^{\circ}\text{C}$). En effet, on observe, sur les clichés de la Figure 86, des particules de taille micrométrique très bien cristallisées et facettées.

Ce type de poudre, de morphologie très différente de celle élaborée par combustion assistée par micro-ondes, ne peut pas être dispersé facilement dans un milieu aqueux (ou autre) pour réaliser une suspension en vue d'élaborer des revêtements luminescents homogènes.

Avant de conclure sur ces caractérisations structurales et morphologiques des poudres émettant dans le rouge et dans le bleu, dressons un bilan pour les poudres obtenues dans le cas de la synthèse réalisée avec le rapport optimal $3(f/o)_{\text{th}}$. Ce bilan est présenté dans le Tableau 17.

		DRX → Phases obtenues	IR → Bandes de vibration observées (ν en cm^{-1})	Morphologie
Poudre rouge		$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \varepsilon \text{ BAM}$	$\left. \begin{array}{l} 1350 \\ 1410 \end{array} \right\} \rightarrow [\text{NO}_3^-]$	Pas de microstructure particulière
Poudre bleue	avant lavage	$\text{BAM} + \varepsilon \text{ BaAl}_2\text{O}_4$	$\left. \begin{array}{l} 1000 \\ 445 < \nu < 595 \end{array} \right\} \rightarrow [\text{AlO}_6]$	Plaquettes
	après lavage	BAM		
	après réduction	BAM	$650 < \nu < 765 \rightarrow [\text{AlO}_4]$	

Tableau 17 : Bilan des caractérisations structurales et morphologiques pour les poudres obtenues pour le rapport f/o optimal

En résumé :

La synthèse par combustion assistée par micro-ondes permet d’obtenir le luminophore bleu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$.

Différents rapports urée/nitrates ont été étudiés. Pour les deux rapports présentés dans ce manuscrit, $(f/o)_{th}$ et $3(f/o)_{th}$, deux types de poudre sont obtenues à la fin de la synthèse : une émettant dans le bleu et une autre dans le rouge.

Les phases rouges obtenues présentent toutes deux une faible cristallinité et correspondent majoritairement à une phase $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. L’absence de microstructure de ces phases, révélée par les images MEB, reflète le caractère amorphe de ces poudres.

La phase bleue, qui est celle désirée pour les applications visées, est majoritaire pour $3(f/o)_{th}$. Cependant, en sortie de synthèse, cette poudre ne correspond pas à une phase BAM pure : une petite quantité de BaAl_2O_4 est mise en évidence en DRX. Une étape de lavage acide a permis de purifier la phase obtenue. Un traitement thermique de réduction a également été réalisé sur ce matériau purifié dans le but d’accroître le taux d’euprium divalent (démontré dans la partie C de ce chapitre), ce dernier étant responsable des propriétés de luminescence désirée, que nous présenterons dans la suite de ce mémoire. La poudre bleue présente une nanomorphologie plaquettaire. Le lavage acide et le traitement thermique de réduction n’entraînent pas de modification de cette morphologie.

C- Détermination des fractions relatives d’euprium divalent et trivalent

Nous avons cherché à déterminer les fractions relatives d’euprium divalent et trivalent au sein des échantillons de BAM synthétisés. Pour ce faire, des mesures d’aimantation ont été réalisées (détails de la technique en annexe F de ce mémoire). En effet, on peut supposer qu’il reste de l’euprium trivalent résiduel dans nos échantillons, provenant notamment des précurseurs de synthèse (nitrate d’euprium) et entraînant ainsi l’obtention d’un mélange $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ au sein de nos poudres. Comme évoqué précédemment, l’objectif est de synthétiser un luminophore bleu compatible avec des LEDs UV ; l’euprium trivalent n’est donc pas désiré.

Ces mesures ont été réalisées au CEA, Centre de Saclay, Service de Physique de l’Etat Condensé, par Pierre Bonville.

a. Mesures d’aimantation

Pour évaluer les fractions relatives d’euprium divalent et trivalent, les mesures d’aimantation ont été réalisées dans un magnétomètre Vibrating Sample Magnetometer (VSM), à $T=3.5\text{K}$ jusqu’à un champ $H=14\text{T}$ (cf. Annexe E page 222). On admettra que l’erreur sur le pourcentage d’euprium divalent déterminé est de 2%.

Sur la Figure 87 sont représentées les aimantations réduites des poudres bleues obtenues pour le rapport f/o optimal et dont on connaît précisément la fraction massique soit 2,156% pour la formulation $\text{Ba}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$. L'influence du lavage acide et du traitement de réduction sont ici étudiées.

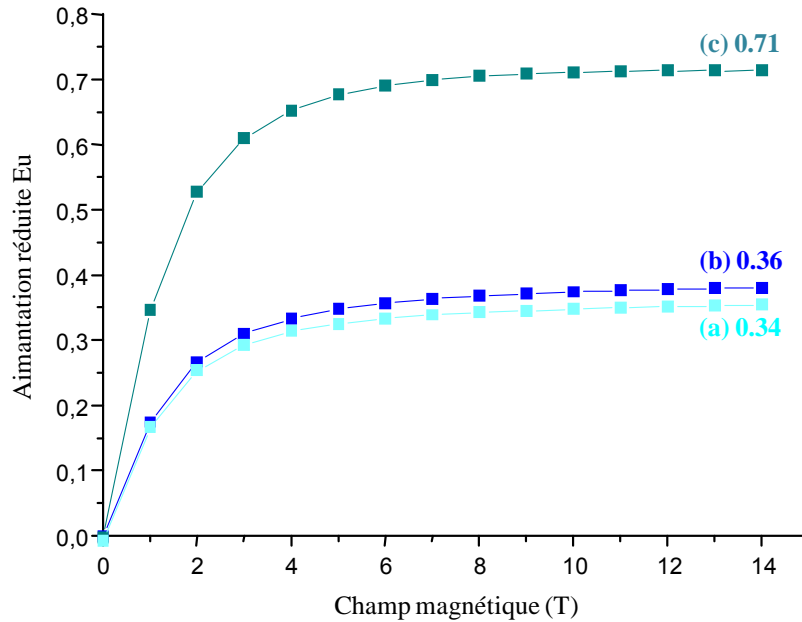


Figure 87 : Aimantation réduite en fonction du champ magnétique à 3,5K pour les poudres émettant dans le bleu obtenues pour 3(f/o)_{th} (a) avant lavage, (b) après lavage et (c) après réduction (les chiffres indiqués sur les courbes représentent la fraction d'euprémium divalent)

On observe que le lavage n'a pas de réelle influence sur la fraction d'euprémium divalent Eu^{2+}/Eu total présent au sein de la matrice. Par contre, un traitement thermique de réduction à 1300°C permet de multiplier cette fraction par un facteur 2, ce qui est très intéressant pour les propriétés optiques recherchées comme nous le verrons plus tard dans le manuscrit. Le traitement thermique de réduction mis en œuvre conduit ainsi à une fraction massique d'euprémium divalent de 0,71.

Pour appuyer ces résultats des mesures ont également été réalisées par spectroscopie Mössbauer.

b. Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer (cf. Annexe E page 223) sur l'isotope ^{151}Eu ont été relevés à 77K dans les poudres émettant dans le bleu pour le ratio optimisé, après lavage puis après réduction.

Le spectre relatif à la poudre bleue après lavage (Figure 88) présente une composante dominante d'euprémium trivalent, caractérisé par une raie unique fine centrée à peu près en $\nu = 0$. Une contribution

vers $v = -18\text{mm.s}^{-1}$ se détecte par l'asymétrie assez nette du spectre : elle semble correspondre à la présence d'euprium divalent dont le signal est généralement centré sur $v = -15\text{mm.s}^{-1}$ [171].

Pour pouvoir mesurer correctement les pourcentages relatifs des deux valences, il faut avoir un bon modèle pour reproduire les spectres correspondants. Si cela est facile pour Eu^{3+} (une seule raie Lorentzienne), c'est plus difficile pour Eu^{2+} , dont le spectre peut être assez compliqué avec un nombre important de raies, et qui, en outre, n'est pas résolu dans cet échantillon. Ainsi, le spectre de Eu^{2+} a également été ajusté par une seule raie Lorentzienne très large, ce qui surestime certainement son poids relatif. Avec cette réserve, on peut dire que, à 77K, le pourcentage massique relatif de Eu^{2+} vaut 35%.

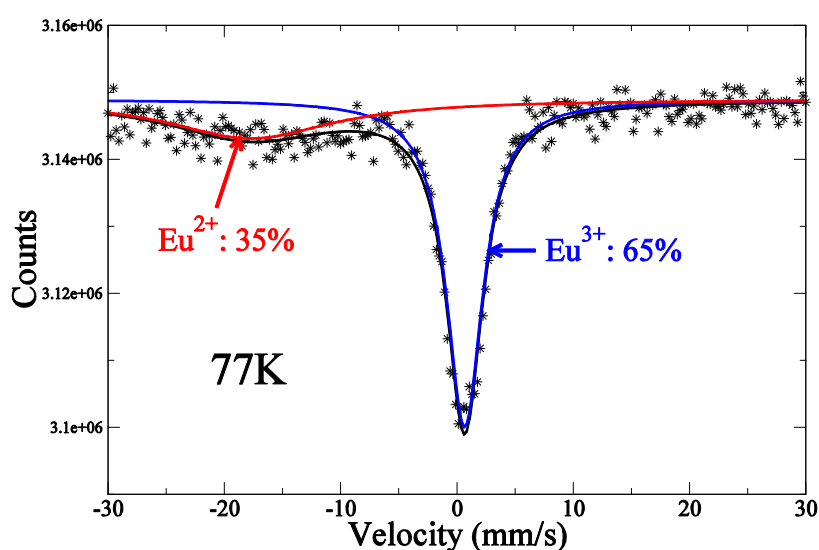


Figure 88 : Spectre Mössbauer sur ^{151}Eu à 77K pour la poudre émettant dans le bleu pour $3(\text{f/o})_{\text{th}}$ après lavage acide

En ce qui concerne le spectre relatif à la poudre bleue après réduction (Figure 89), il montre une composante Eu^{2+} plus importante. La tendance est inversée par rapport à l'échantillon avant réduction.

L'estimation des poids relatifs des deux valences donne : environ 70% de Eu^{2+} et donc 30% de Eu^{3+} , avec les mêmes réserves que précédemment. Malgré celles-ci, ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par aimantation, comme le montre le Tableau 18 qui résume les mesures réalisées.

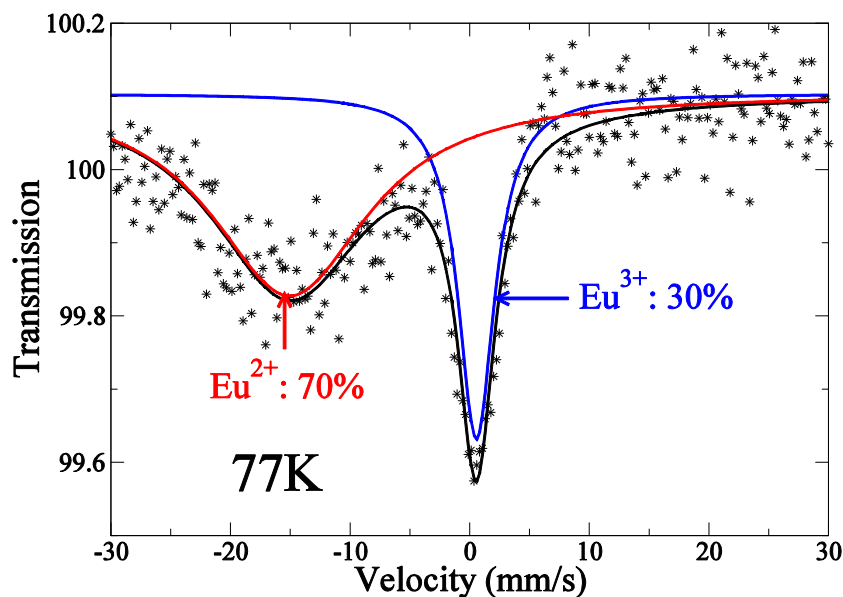


Figure 89 : Spectre Mössbauer sur ^{151}Eu à 77K pour la poudre émettant dans le bleu pour $3(\text{f/o})_{\text{th}}$ après réduction

Echantillon	Fraction Eu^{2+} aimantation	Fraction Eu^{2+} Mössbauer
Bleu avant lavage $3(\text{f/o})_{\text{th}}$	0.34	
Bleu après lavage $3(\text{f/o})_{\text{th}}$	0.36	~0.35
Bleu après réduction $3(\text{f/o})_{\text{th}}$	0.71	~0.70

Tableau 18 : Fraction d'euprium divalent mesurée par aimantation et par spectroscopie Mössbauer pour les différents échantillons de BAM :Eu

En résumé :

La détermination des fractions relatives d'euprium divalent et trivalent a permis de montrer l'influence des traitements de purification réalisés sur la poudre bleue synthétisée pour le rapport f/o optimal : alors que le lavage acide ne modifie pas la proportion $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, le traitement de réduction permet de multiplier par deux le taux de Eu^{2+} . Une fraction massique d'euprium divalent de 0,71 est ainsi atteinte après réduction.

IV. Propriétés optiques de $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ sous forme de poudre

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, nous cherchons, dans le cadre de ce travail de thèse, à élaborer un luminophore bleu susceptible d'être utilisé avec des LEDs UV, combiné à d'autres matériaux luminescents pour générer de la lumière blanche. Notons que ce luminophore bleu pourra également être un bon candidat pour des dispositifs d'éclairage utilisant une excitation plasma (ultraviolet du vide ou VUV).

Dans cette partie, nous allons nous attacher à décrire les propriétés optiques (spectres d'émission et d'excitation, rendement lumineux, coordonnées trichromatiques,...) des poudres de BAM:Eu présentées au début de ce chapitre, sous les deux modes d'excitation UV et VUV. Pour l'excitation VUV nous ne nous intéresserons pas au vieillissement du luminophore sous VUV ni à sa dégradation avec la température, pouvant être générés par les dispositifs en fonctionnement.

Nous nous consacrerons exclusivement aux poudres élaborées pour le ratio (f/o) optimisé soit $3(f/o)_{th}$. Les dispositifs expérimentaux utilisés seront décrit en annexe F.

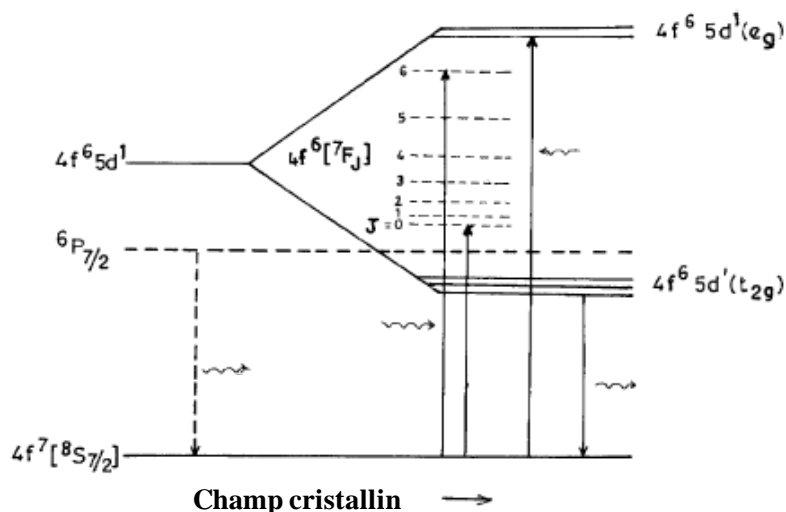
Mais avant de présenter les résultats, attachons nous à décrire le dopant utilisé ici : l'euporium divalent.

A- Caractéristiques de l'euporium divalent^[54, 172]

L'euporium divalent présente une configuration électronique $[\text{Xe}]^{54}4f^7$ et son niveau fondamental correspond au terme $^8S_{7/2}$.

Le premier niveau excité correspond au terme $^6P_{7/2}$ de configuration $4f^7$ localisé en énergie au-dessus du niveau fondamental $^8S_{7/2}$. On rencontre également un autre état excité de configuration $4f^65d^1$, terme spectral noté $4f^6[{}^7F_J]5d^1$ (ou encore 8H_J) qui est beaucoup plus sensible au champ cristallin, du fait de l'occupation de l'orbitale 5d. L'éclatement des niveaux est donc supérieur comparé à celui des orbitales 4f pures. Dès lors il existe deux cas possibles. Si le champ cristallin est faible, les niveaux $4f^65d^1$ sont localisés à plus haute énergie que les premiers états excités de la configuration $4f^7$. La transition $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ peut dans ce cas être observée. Cependant, dans la plupart des matrices contenant Eu^{2+} , le champ cristallin est suffisant pour que les premiers niveaux $4f^65d^1$ soient localisés à une énergie plus basse que celle des états $4f^7$. On observe ainsi les transitions entre le niveau de plus basse énergie de la configuration $4f^65d^1$ vers le niveau $^8S_{7/2}$.

Dans le cas de la matrice BAM, le champ cristallin est suffisant pour observer ces transitions $4f^65d^1 \rightarrow ^8S_{7/2}$. La Figure 90 présente le diagramme des niveaux d'énergie de Eu^{2+} en fonction du champ cristallin.


 Figure 90 : Schéma du diagramme des niveaux d'énergie de Eu^{2+} ^[172]

Dans cette configuration $4f^65d^1$, six électrons vont se répartir dans les niveaux 7F_J (analogue à l'état fondamental de l'euprécium trivalent) et le septième électron viendra quant à lui se positionner sur les sous-niveaux issus de la décomposition de l'état $5d$. La levée de dégénérescence de cet état $5d$ donne deux bandes : t_{2g} et e_g , t_{2g} étant le niveau de plus basse énergie. La séparation de ces niveaux dépend de la force du champ cristallin.

B- Etude sous excitation UV

Dans cette partie, les différents types de poudres obtenues lors de la synthèse par combustion assistée par micro-ondes, bleue et rouge, seront étudiés.

a. Poudres émettant dans le rouge^[168]

Pour avoir une compréhension complète des poudres obtenues, nous avons cherché à caractériser optiquement la poudre émettant dans le rouge, même si, pour les applications visées, ce n'est pas celle qui nous intéresse. Les spectres d'excitation et d'émission ont été réalisés au moyen d'un montage utilisant une lampe Xénon (montage détaillé en Annexe F page 224).

i. Propriétés d'excitation

La Figure 91 présente le spectre d'excitation enregistré sur la poudre émettant dans le rouge obtenue pour le ratio $3(f/o)_{th}$ enregistré à température ambiante ($T=300\text{ K}$) en monitorant l'émission à 613 nm .

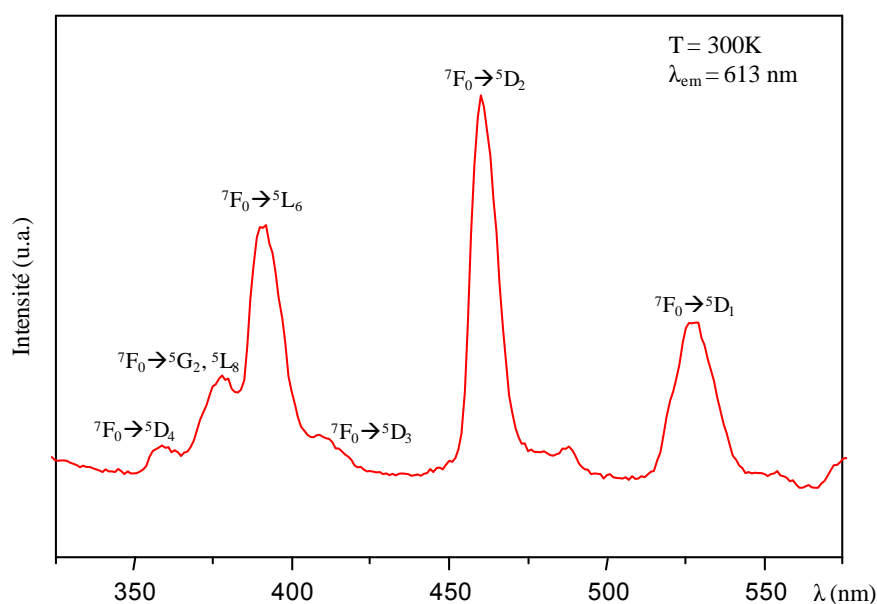


Figure 91 : Spectre d'excitation enregistré à 300 K sur la poudre émettant dans le rouge

Les bandes caractéristiques des transitions entre les niveaux de l'ion Eu^{3+} (f-f) sont observées. Elles sont attribuées aux transitions suivantes : ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ à 359 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2, {}^5L_8$ à 377 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ à 391 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ à 410 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ à 460 nm et ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ à 527 nm ^[173]. Cette observation indique que la poudre émettant dans le rouge correspond à une phase contenant de l' Eu^{3+} .

ii. Propriétés d'émission

La Figure 92 présente le spectre d'émission de cette même poudre rouge enregistré à température ambiante ($T=300 \text{ K}$) pour une longueur d'excitation de 460 nm.

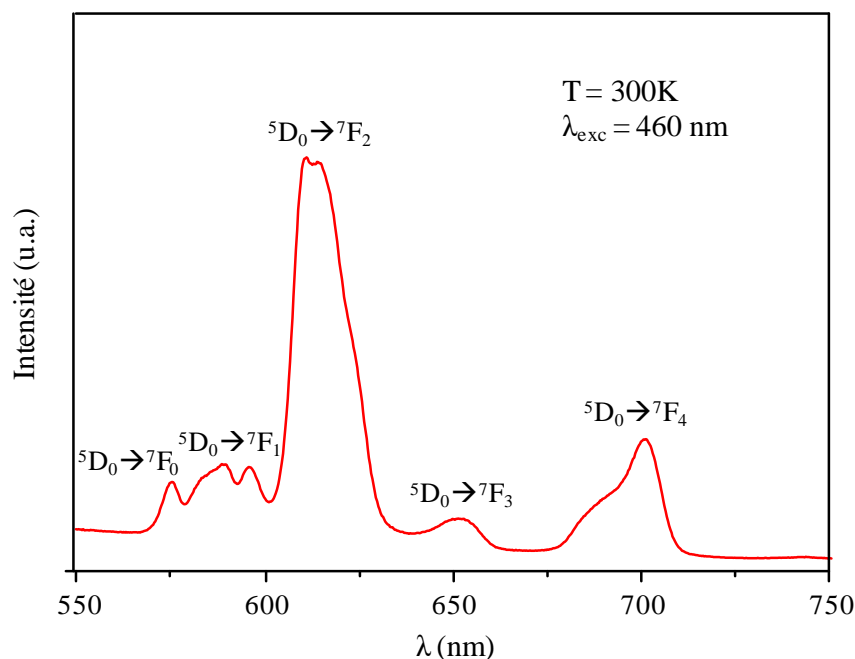


Figure 92 : Spectre d'émission enregistré à 300 K sur la poudre émettant dans le rouge

Ce spectre présente les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) caractéristiques de l'euporium trivalent^[140]. Cette observation confirme que la poudre émettant dans le rouge correspond à une phase contenant de l' Eu^{3+} . Le signal le plus intense centré sur 613 nm est attribué à la transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Le nombre de contributions constituant cette transition ne peut pas être déterminé précisément en raison de la faible cristallinité. Il est bien connu que les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ sont fortement influencées par l'environnement^[174]. Lorsque les ions Eu^{3+} occupent un site de haute symétrie, le signal correspondant aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ devient très faible^[140]. Ainsi, on peut affirmer que, dans notre composé émettant dans le rouge et présentant une émission intense pour les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, les ions Eu^{3+} occupent un site de basse symétrie. Nous avons vu précédemment au moyen de la DRX (voir Figure 76 page 146) que la poudre rouge correspondait majoritairement à la phase Ba(NO₃)₂ avec une faible proportion de la phase BAM, l'ensemble présentant une faible cristallinité. Dans cette dernière, l'euporium se positionne, comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, sur les différents sites du baryum qui présente une symétrie C_{2v} pour le site mO et D_{3h} pour les sites BR et a-BR. Alors qu'une symétrie ponctuelle C_{2v} implique quatre pics pour les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, une symétrie ponctuelle D_{3h} implique quant à elle seulement trois pics. La résolution du spectre d'émission enregistré ici ne permet pas de conclure sur les sites occupés par l'ion Eu^{3+} . Il serait nécessaire de réaliser des enregistrements à basse température pour déterminer, éventuellement, de façon précise la symétrie ponctuelle des sites occupés par Eu^{3+} . Cependant ces caractérisations n'ont pas été entreprises dans le cadre de ces travaux de thèse.

b. Poudres émettant dans le bleu^[168]

Seules les propriétés optiques des poudres purifiées, c'est-à-dire celles après lavage acide puis après traitement de réduction, correspondant à une phase BAM pure (mise en évidence par DRX au paragraphe III-B-a de ce chapitre) seront présentées dans ce paragraphe. Tous les résultats présentés, sauf exception précisée par la suite, ont été obtenus à température ambiante au moyen du dispositif comprenant une sphère d'intégration (montage détaillé en Annexe F page 224).

i. Propriétés d'excitation

Tous les spectres d'excitation présentés dans ce paragraphe sont des spectres d'excitation en rendement quantique de fluorescence : ils ont la même allure qu'un spectre d'excitation classique mais qualifie en plus l'efficacité des transitions observées.

La Figure 93 présente les spectres d'excitation de la poudre bleue élaborée pour le ratio optimisé, après lavage acide puis après traitement de réduction, dans le domaine 250-450 nm.

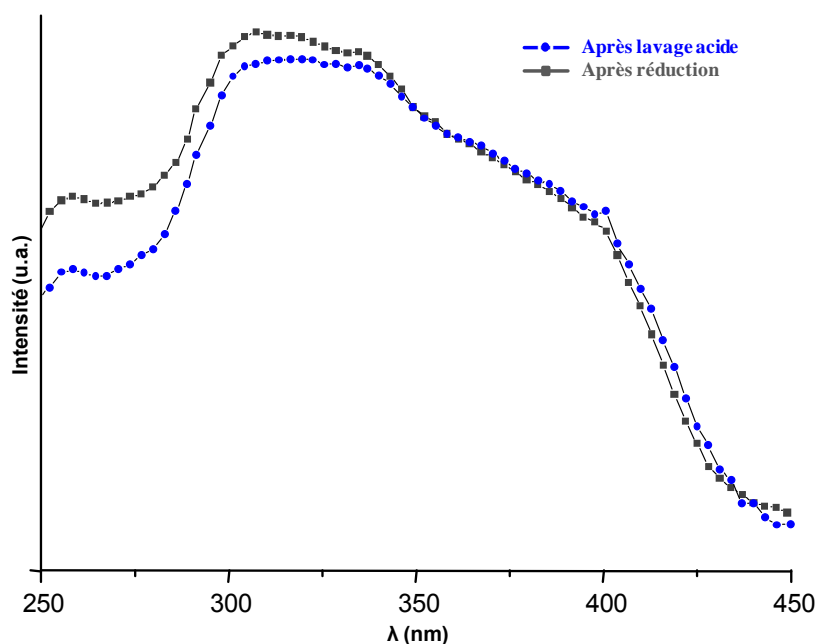


Figure 93 : Spectre d'excitation pour la poudre bleue après lavage acide puis après traitement de réduction

Si l'on s'appuie sur des travaux antérieurs décrits dans la littérature^[175], il a été montré que le spectre d'excitation du BAM :Eu correspond à la somme des spectres d'excitation des ions Eu^{2+} localisés dans les différents sites possibles de substitution des ions Ba^{2+} au sein de la matrice BAM (cf. Chapitre Bibliographique page 78). Pour rappel, les différents sites de substitution sont les suivants : Beevers-Ross BR, anti-Beevers-Ross a-BR et middle oxygen mO. Ils présentent des symétries ponctuelles de sites différentes comme le montre la Figure 94^[141].

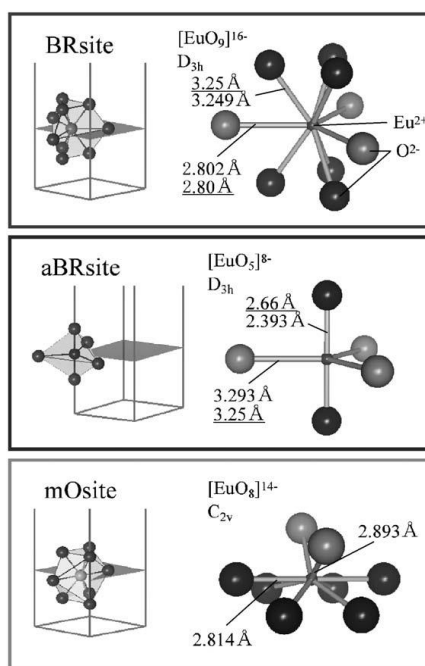


Figure 94 : Symétrie ponctuelle des différents sites de substitution possible pour Eu^{2+} dans la matrice BAM

La symétrie ponctuelle de chaque site occupé par l'euporium divalent implique alors une décomposition des niveaux 5d de ce dernier qui lui est propre : des ions Eu²⁺ localisés dans des sites de symétries différentes n'ont pas la même réponse en excitation.

Selon la littérature^[175], le spectre d'excitation du BAM:Eu peut être déconvolué en cinq bandes gaussiennes dans le domaine spectral 250-450 nm, soit 40000-22222 cm⁻¹ en énergie. Aussi, nous avons réalisé une telle déconvolution sur les deux spectres d'excitation présentés dans ce paragraphe.

La Figure 95 présente les résultats obtenus.

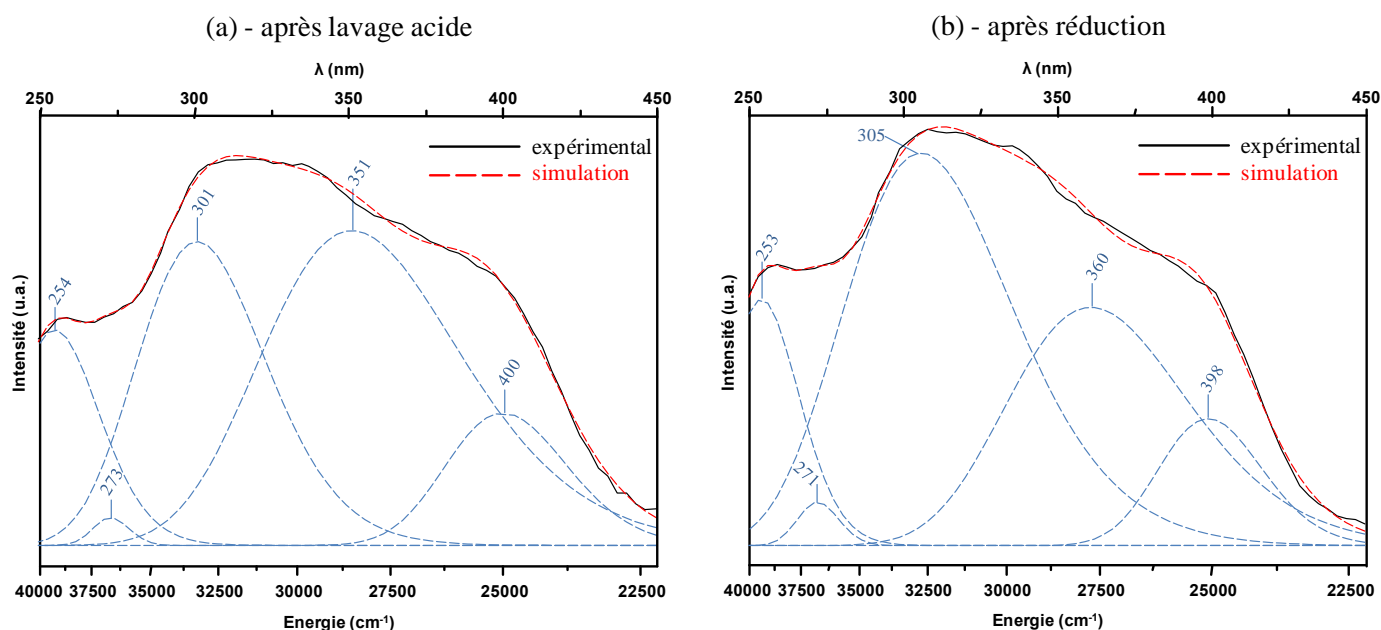


Figure 95 : Spectres d'excitation résolus en 5 bandes gaussiennes pour la poudre bleue (a) après lavage acide puis (b) après traitement de réduction

Le Tableau 19 récapitule les résultats de ces deux déconvolutions et dresse une comparaison avec ceux présentés dans la littérature^[175]. Ce tableau reprend les maximums de chaque bande gaussienne, leurs aires (normalisées à un total de 100 pour le spectre d'excitation présentant l'aire totale la plus importante) ainsi que leur attribution en termes de sites de substitution pour Eu²⁺^[175].

	après lavage			après réduction			littérature ^[175]	attributions ^[175]
	Energie(cm ⁻¹)	λ(nm)	Aire(%)	Energie(cm ⁻¹)	λ(nm)	Aire(%)	λ (nm)	
	39310	254	21,3	39506	253	19,1	253	BR
	36687	273	1,0	36843	271	1,7	276	a-BR/BR
	33264	301	32,3	32793	305	48,5	301	a-BR/mO
	28496	351	37,9	27775	360	22,6	350	/
	25001	400	7,5	25117	398	5,7	387	mO
Total ∑ aires	/	/	100	/	/	97,6		
R ²	0,99852			0,99832				

Tableau 19 : Bilan des déconvolutions réalisées sur les spectres d'excitation pour la poudre bleue après lavage acide puis après réduction – Maximums et aires de chaque gaussienne – Comparaison et attribution des bandes en termes de sites de substitution pour Eu²⁺

Ainsi, à la vue des résultats des deux déconvolutions réalisées, les spectres d’excitation enregistrés sur les deux poudres étudiées présentent globalement la même allure : on observe cinq bandes centrées aux alentours de 253, 272, 303, 355 et 399 nm, correspondant aux transitions électroniques caractéristiques de l’ion Eu^{2+} entre l’état fondamental et les niveaux éclatés 5d sous l’effet du champ cristallin. Ces résultats sont en accord avec ceux observés dans la littérature^[175]. Aussi, ces observations nous permettent de conclure que dans nos échantillons de BAM:Eu, préparés par combustion assistée par micro-ondes, l’euprium divalent est localisé dans les trois sites possibles.

Si l’on s’intéresse désormais aux aires des bandes gaussiennes résultant des déconvolutions des spectres d’excitation des deux poudres bleues étudiées, on observe que la poudre ayant subi un traitement de réduction présente des aires de bandes gaussiennes supérieures à celles observées pour la poudre ayant seulement subi un lavage acide mais uniquement pour les deux bandes localisées aux alentours de 272 et 303 nm. Les aires des trois autres bandes diminuent pour la poudre réduite. Le but du traitement de réduction étant de réduire les ions Eu^{3+} en ions Eu^{2+} , il est possible que, pour les deux bandes situées vers 272 et 303 nm, on touche des sites où les ions Eu^{3+} ont bien été réduits en Eu^{2+} , alors que ce n’est pas le cas pour les bandes situées à environ 253, 355 et 399 nm.

La détermination de la proportion $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ contenue dans les échantillons, nous a permis de montrer que le traitement de réduction permet de multiplier par deux le taux d’euprium divalent dans les échantillons (voir Figure 87 page 157). Aussi, les performances optiques devraient se trouver améliorées sur toute la plage de longueurs d’ondes étudiée ici, ce qui n’est pas le cas. Le traitement de réduction $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ semble donc sélectif et ne permettrait de réduire que les ions Eu^{3+} localisés dans certains sites, à savoir les sites a-BR et non ceux situés dans les sites BR et mO (Tableau 19). En effet, si les ions Eu^{3+} localisés dans les sites BR et/ou mO étaient réduits en ions Eu^{2+} , on observerait une augmentation de l’aire des bandes situées à 253 et 399 nm dans le cas de la poudre réduite, ce qui n’est pas constaté.

Pour conclure, les résultats présentés dans ce paragraphe montrent la compatibilité du BAM:Eu avec une excitation UV (Figure 93) telle que celle fournie par une diode UV présentant une longueur d’onde d’excitation dans le domaine spectral identifié dans ce paragraphe c’est-à-dire compris entre 250 et 450 nm.

ii. Propriétés d’émission

La Figure 96 présente les spectres d’émission des poudres bleues élaborées pour $3(f/o)_{th}$ enregistrés sous une excitation de 365 nm à 300 K.

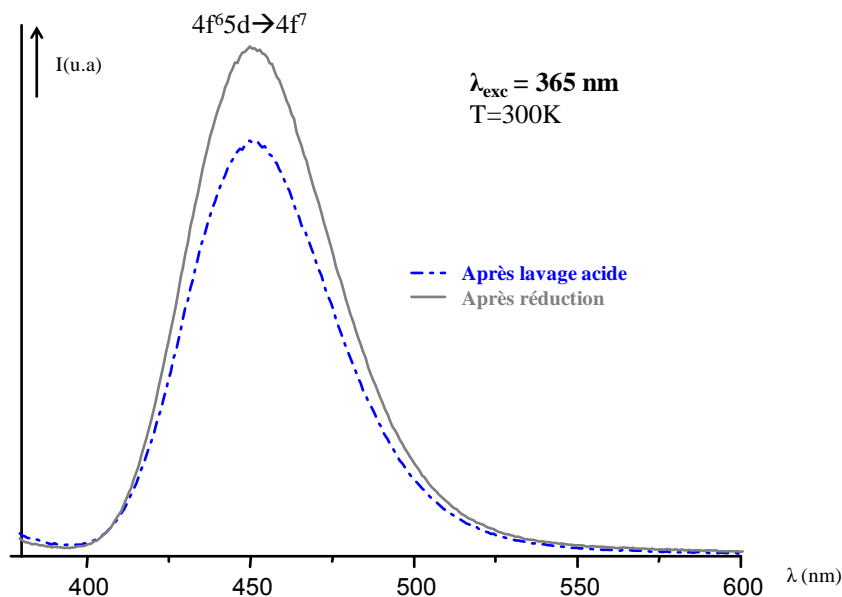


Figure 96 : Spectres d'émission enregistrés à 300 K sur les poudres émettant dans le bleu

Ces spectres d'émission de l'euporium divalent dans la matrice BAM présentent une large bande centrée à 450 nm. Cette bande intense localisée dans la région bleue correspond à la transition $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ de l'euporium divalent entre le niveau de plus basse énergie de la configuration $4f^6 5d$ et le niveau fondamental $^8S_{7/2}$.

On remarque une légère asymétrie du spectre liée aux trois positions possibles de l'euporium au sein de la matrice BAM. En effet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, l'euporium se localise dans les sites BR, a-BR et mO de symétries C_{2v} ou D_{3h} . Aussi, l'euporium divalent localisé dans chaque site va émettre à des longueurs d'onde différentes [140, 175-177]. Il est donc possible de déconvoluer les spectres d'émission présentés ici en trois gaussiennes. Les résultats sont présentés à la Figure 97.

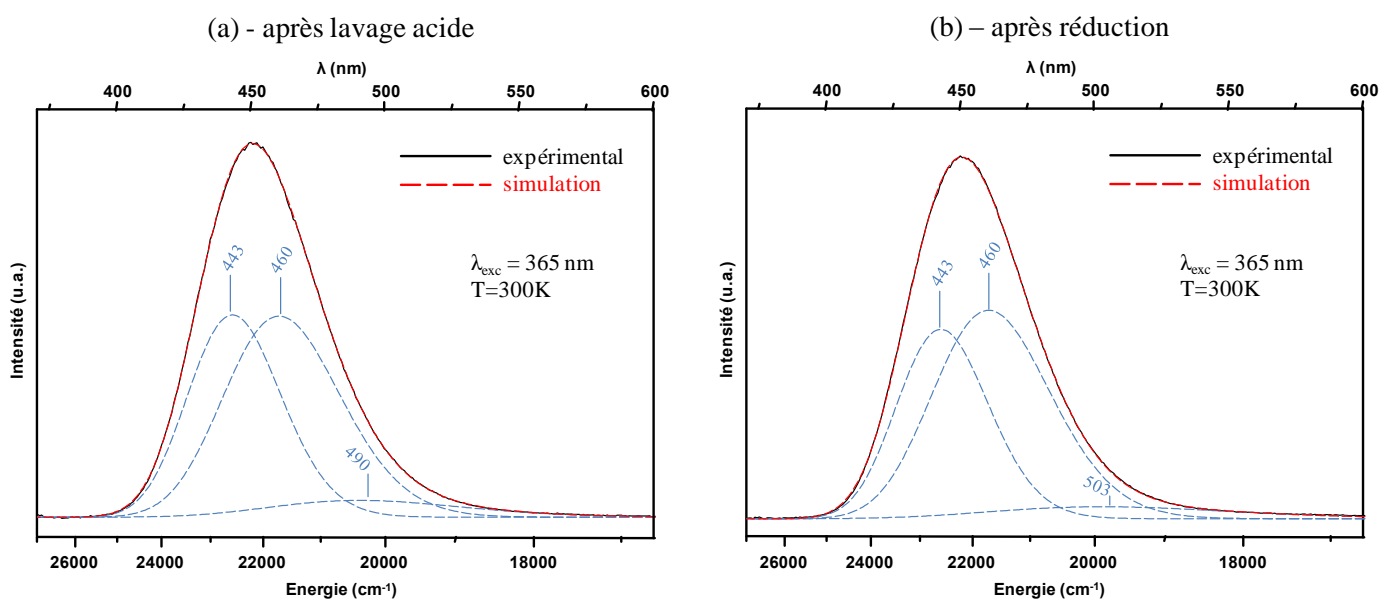


Figure 97 : Spectres d'émission sous excitation UV résolus en 3 bandes gaussiennes pour la poudre bleue (a) après lavage acide puis (b) après traitement de réduction

Le Tableau 20 récapitule les résultats de ces deux déconvolutions et dresse une comparaison avec ceux présentés dans la littérature ^[140]. Ce tableau reprend les maximums de chaque bande gaussienne, leurs aires (par rapport à l’aire totale liée à la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de Eu^{2+} et normalisées à un total de 100 pour celle présentant l’aire totale la plus importante) ainsi que leur attribution en termes de sites de substitution pour Eu^{2+} ^[140].

	après lavage			après réduction			littérature ^[140]	attributions ^[140]
	Energie (cm ⁻¹)	λ (nm)	Aire(%)	Energie (cm ⁻¹)	λ (nm)	Aire(%)	λ (nm)	
	22577	443	35,2	22596	443	41,0	441	BR
	21724	460	40,6	21723	460	53,8	461	a-BR
	20398	490	4,8	19899	503	5,2	497	mO
Total ∑ aires	/	/	80,6	/	/	100		
R ²	0,99995			0,99994				

Tableau 20 : Bilan des déconvolutions réalisées sur les spectres d’émission sous excitation UV pour la poudre bleue après lavage acide puis après réduction – Maximums et aires de chaque gaussienne – Comparaison et attribution des bandes en termes de sites de substitution pour Eu^{2+}

On voit que les spectres d’émission peuvent être déconvolués en trois bandes gaussiennes centrées aux alentours de 443, 460 et 497 nm. Si l’on s’intéresse aux aires des bandes obtenues suite à la déconvolution, on voit que, pour nos deux poudres, l’émission prépondérante est située à 460 nm. Ainsi, les sites préférentiellement occupés par l’euprium divalent sont les sites a-BR. Ces résultats sont en accord avec ceux observés dans la littérature^[140] : Liu. *et al.* ont observé que, dans des échantillons de BAM :Eu préparés dans une atmosphère réductrice, les ions Eu^{3+} réduits en Eu^{2+} occupaient préférentiellement les sites a-BR. Si le matériau était obtenu sous une atmosphère oxydante ou neutre, le taux d’occupation le plus important correspondrait aux sites BR (émission localisée vers 440 nm). Dans notre cas, les deux poudres sont obtenues dans des conditions réductrices (pendant la synthèse et pendant le traitement de réduction) d’où l’occupation plus importante des sites a-BR.

iii. Déclin de la fluorescence

Le déclin de fluorescence de la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de l’euprium divalent a été enregistré pour la poudre bleue élaborée pour le ratio 3(f/o)_{th} après lavage acide. La mesure a eu lieu à température ambiante sous excitation à 384 nm au moyen d’un laser YAG :Nd³⁺ à colorants et d’un oscilloscope (dispositif détaillé en Annexe F page 224). La Figure 98 présente ce déclin.

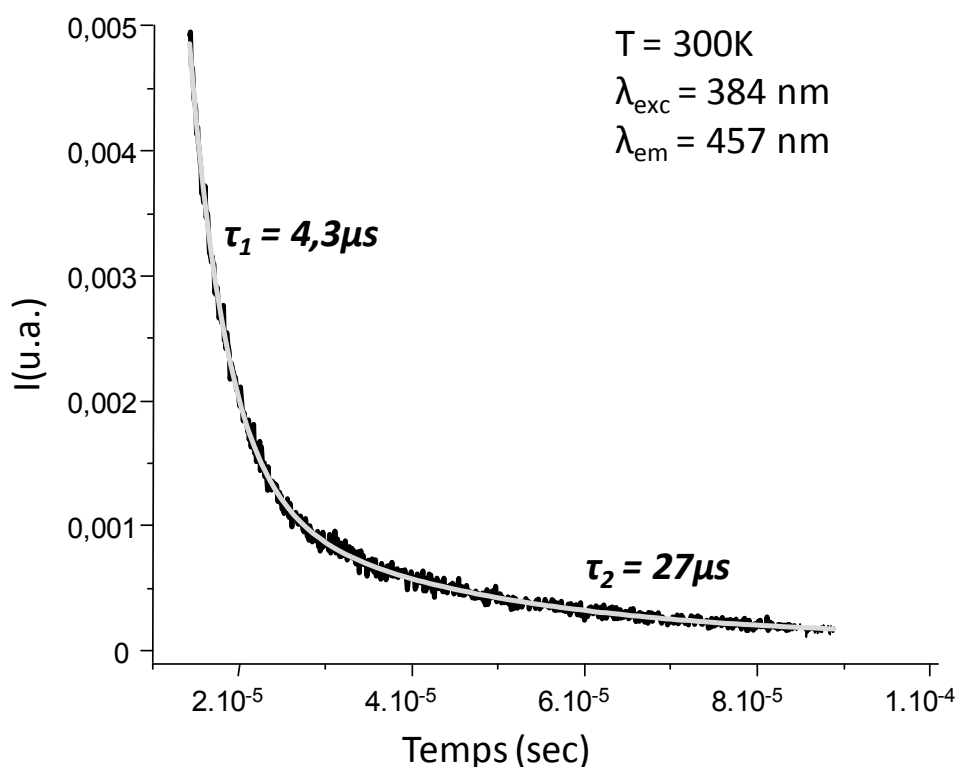


Figure 98 : Déclin de la fluorescence de la transition $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ de l'ion Eu^{2+} pour la poudre bleue après lavage acide

Le déclin observé peut être décrit par une décroissance double-exponentielle avec une constante de décroissance à temps court $\tau_1 = 4,3 \mu\text{s}$ et une autre à temps plus long $\tau_2 = 27 \mu\text{s}$.

Or, on sait qu'il existe trois sites de substitution possible pour l'euporium divalent dans la matrice BAM présentant des symétries différentes. Aussi, chaque site peut présenter une constante de temps différente.

Ici, pour une émission à 457 nm, on observe deux constantes de temps. Pour cette longueur d'onde d'émission, et compte tenu de la déconvolution réalisée dans le paragraphe précédent pour le spectre d'émission de la poudre bleue après lavage acide, les trois types de sites sont impliqués dans ce déclin (Figure 97). Par conséquent, on devrait observer trois constantes de temps. Aussi, on peut réaliser deux hypothèses : soit deux sites présentent la même constante de temps, soit la constante d'un site n'apparaît pas ici ce qui pourrait être lié à un faible taux d'occupation de ce site.

iv. Rendements quantiques et Coordonnées trichromatiques

Les rendements quantiques (RQ en %) des poudres bleues ont été déterminés pour une excitation à 254 et 365 nm, au moyen du dispositif comprenant une sphère d'intégration. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 21. Celui-ci montre également une comparaison avec le BAM:Eu commercialisé par Tokyo Kagaku.

RQ(%)	254 nm	365 nm
Après lavage acide	59	86
Après réduction	73	86
Commercial	84	100

Tableau 21 : Rendements quantiques des poudres bleues pour une excitation à 254 et 365 nm

Pour une longueur d'onde d'excitation de 365 nm, la réduction n'entraîne pas d'amélioration du rendement quantique alors qu'à 254 nm la poudre réduite présente une efficacité plus importante que la poudre ayant seulement subi un lavage acide.

Ces observations peuvent être expliquées par rapport à celles que nous avons réalisées dans les paragraphes précédents sur les spectres d'excitation et d'émission des poudres bleues. Alors que pour 254 nm, on excite des ions Eu^{2+} localisés dans des sites où la réduction a pu se produire (notamment les sites a-BR), pour 365 nm, on excite des ions Eu^{2+} localisés dans des sites où la réduction n'a pas eu lieu (sites BR et/ou mO).

Malgré des RQ inférieurs à ceux observés pour la poudre commerciale (84% pour 254 nm et 100% pour 365 nm), les propriétés atteintes par ces poudres résultant de la synthèse par combustion assistée par micro-ondes sont prometteuses.

Les coordonnées trichromatiques (x,y) des poudres bleues ont également été déterminées pour une excitation à 365 nm, au moyen du dispositif comprenant une sphère d'intégration. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 22. Une comparaison avec le BAM :Eu commercial est réalisée.

	x	y
Après lavage acide	0,149	0,068
Après réduction	0,151	0,067
Commercial	0,145	0,066

Tableau 22 : Coordonnées trichromatiques des poudres bleues pour une excitation à 365 nm

La réduction n'entraîne pas de modifications significatives des coordonnées (x,y) : on obtient globalement $x=0,150$ et $y=0,067$ caractéristiques d'une couleur bleue. Ces coordonnées sont très proches de celles mesurées pour le BAM :Eu commercial.

Ces matériaux ont été positionnés sur le diagramme de chromaticité C.I.E. 1931 présenté à la Figure 99 : que ce soit les poudres résultant de la synthèse par combustion assistée par micro-ondes ou bien la poudre commerciale, elles sont toutes localisées dans la région bleue.

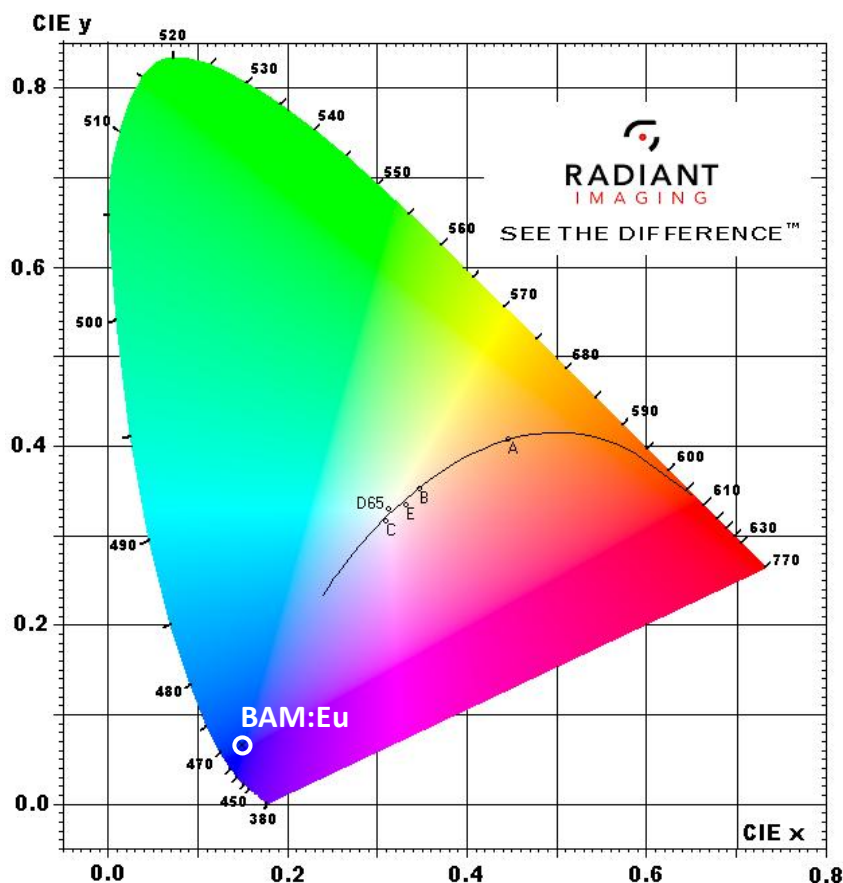


Figure 99 : Positionnement des poudres bleues dans le diagramme de chromaticité C.I.E. 1931

En résumé :

L'étude des propriétés optiques de la matrice BAM:Eu sous excitation UV a montré que ce luminophore constitue une bonne composante bleue, c'est-à-dire en adéquation avec le cahier des charges pour un luminophore bleu en termes notamment de coordonnées trichromatiques et rendements quantiques, compatible avec une LED émettant dans l'UV.

Nous avons démontré que l'euprécium divalent au sein des matrices BAM synthétisées par combustion assistée par micro-ondes était localisé dans les trois sites de substitution possibles, référencés dans la littérature : Beevers-Ross (BR), anti-Beevers-Ross (a-BR) et middle oxygen (mO).

Nous avons étudié l'influence d'un traitement réducteur sur les propriétés optiques et montré, grâce aux spectres d'excitation, que le traitement de réduction $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ était sélectif et ne permettait de réduire que l'euprécium trivalent localisé dans les sites a-BR.

Dans nos matériaux, les spectres d'émission des poudres nous ont également permis de mettre en évidence une population plus importante des sites a-BR.

C- Etude sous excitation VUV

La matrice BAM est bien connue pour posséder une large bande d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet du vide ^[53, 55, 86, 136]. Aussi, c'est pour cette raison que nous avons étudié les poudres bleues purifiées dans ce domaine VUV et réalisé une comparaison avec une poudre de BAM:Eu commerciale.

Les spectres d'excitation ont été réalisés au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML – UMR 5620) de l'Université Claude Bernard (Lyon I) en collaboration avec Bernard Moine (Directeur de recherche au CNRS). En ce qui concerne les spectres d'émission, ils ont été enregistrés au sein du groupe Matériaux pour l'Optique de l'ICCF au moyen d'un dispositif VUV. L'ensemble de ces montages sont décrits en Annexe F (page 226).

a. Propriétés d'excitation ^[54, 86, 178]

La Figure 100 présente les spectres d'excitation obtenus à température ambiante (300 K) pour les poudres bleues purifiées, après lavage acide puis après traitement de réduction, dans le domaine 120 à 230 nm.

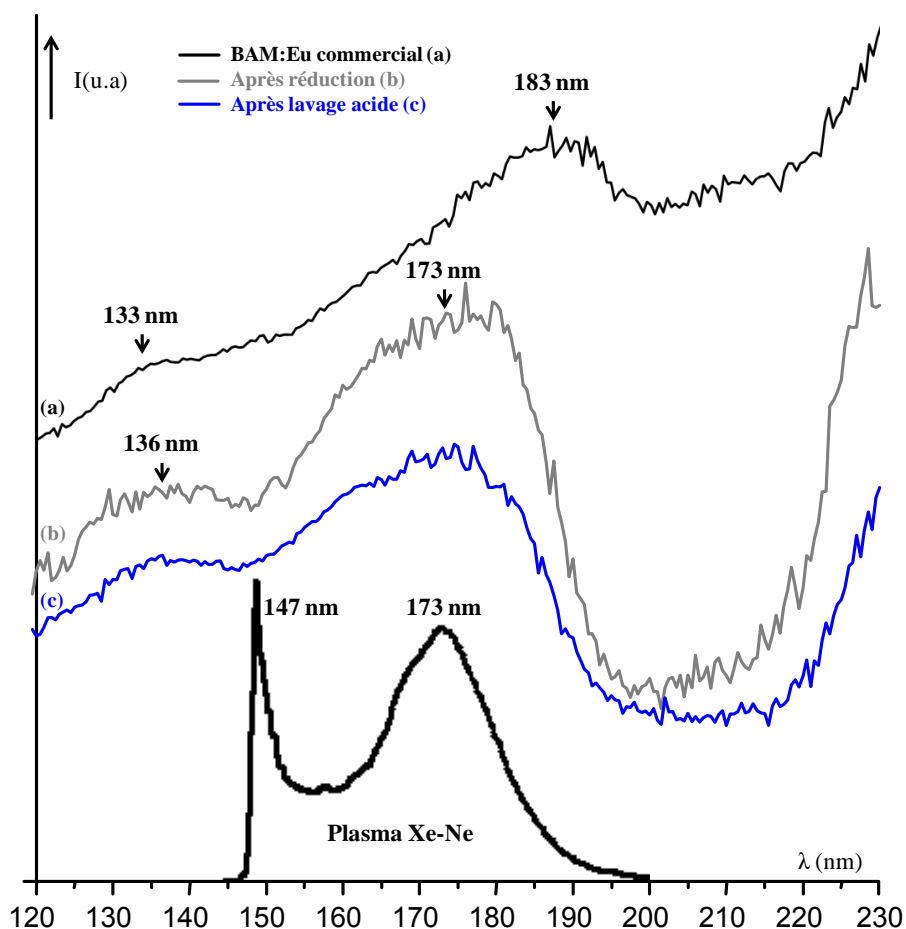


Figure 100 : Spectres d'excitation des poudres bleues purifiées – comparaison avec une poudre commerciale

Pour les poudres obtenues par combustion assistée par micro-ondes, on observe deux bandes d'absorption centrées sur 136 et 173 nm ainsi que le début d'une troisième sur la fin du domaine de longueur d'onde étudiée. Pour cette dernière bande, dont on voit juste l'amorce, elle correspond à un processus d'excitation direct du dopant Eu^{2+} : on observe les transitions $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ entre l'état fondamental et les états excités. Pour les deux autres bandes (136 et 173 nm), localisées dans la gamme d'absorption de la matrice, elles peuvent ainsi être attribuées à l'excitation de la matrice et le dopant Eu^{2+} se trouve alors indirectement excité. On a un transfert de l'énergie absorbée par la matrice vers les centres émetteurs Eu^{2+} .

Pour ces deux poudres bleues, la bande localisée à 173 nm coïncide parfaitement avec le spectre d'émission caractéristique d'un plasma Xe-Ne conventionnel représenté également sur la Figure 100. Les bandes d'émission du plasma Xe-Ne se situent dans la gamme d'absorption de la matrice BAM.

Si l'on compare maintenant ces spectres d'excitation des poudres obtenues par combustion assistée par micro-ondes avec celui de la poudre commerciale, on note globalement la même allure : deux bandes dans la gamme d'absorption de la matrice et le début d'une troisième sur la fin du domaine de longueurs d'ondes étudiée. Les attributions sont les mêmes que celles présentées ci-dessus pour les poudres synthétisées par nos soins. On observe cependant un léger décalage pour les bandes d'excitation de la matrice commerciale comparativement aux matrices élaborées par combustion : 133 et 183 nm. Ces légères différences peuvent être expliquées par le fait que la poudre commerciale est sans doute préparée par voie solide. Aussi, on peut supposer que l'environnement de l'ion Eu^{2+} est différent dans les deux matrices BAM.

b. Propriétés d'émission

Si l'on s'intéresse désormais aux propriétés d'émission enregistrées à une longueur d'onde d'excitation de 173 nm à température ambiante, on observe les spectres d'émission présentés à la Figure 101.

Ces spectres d'émission de l'euporium dans la matrice BAM présentent une large bande centrée à 460 nm. Cette bande intense localisée dans la région bleue correspond à la transition $4f^65d \rightarrow 4f^7$ de l'euporium divalent entre le niveau de plus basse énergie de la configuration $4f^65d$ et le niveau fondamental $^8S_{7/2}$ ^[54].

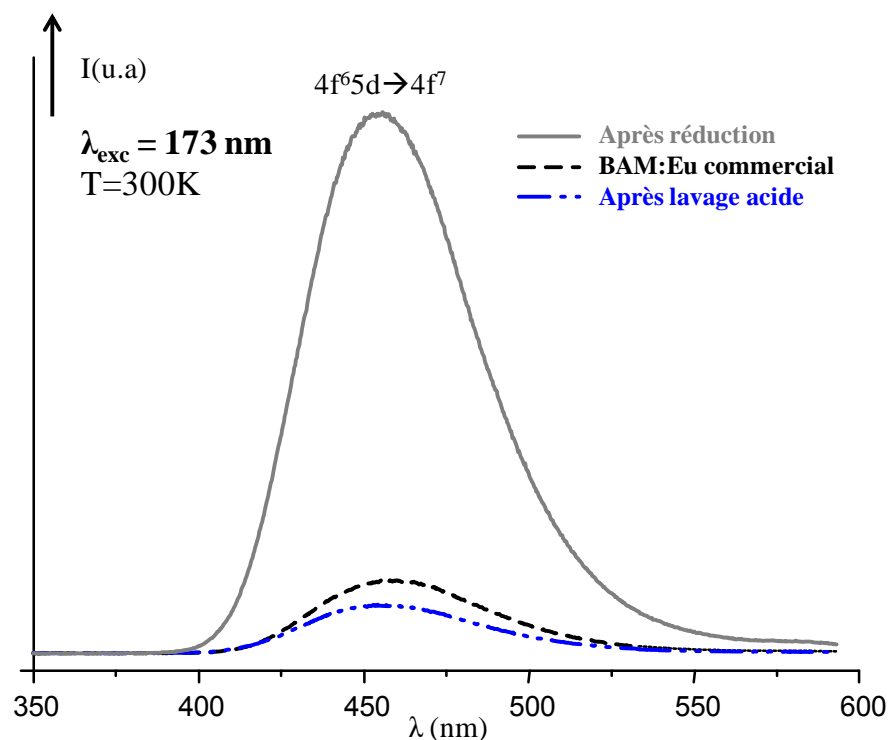


Figure 101 : Spectres d'émission des poudres bleues pour une excitation à 173 nm (300K)

On observe encore une fois une légère asymétrie du spectre liée aux trois positions possibles (BR, a-BR et mO) de l'euprimum au sein de la matrice BAM. Comme dans le cas des spectres enregistrés sous excitation UV, il est possible de déconvoluer les spectres d'émission présentés ici en trois gaussiennes^[177]. Les résultats obtenus pour les deux poudres élaborées par combustion sont présentés à la Figure 102.

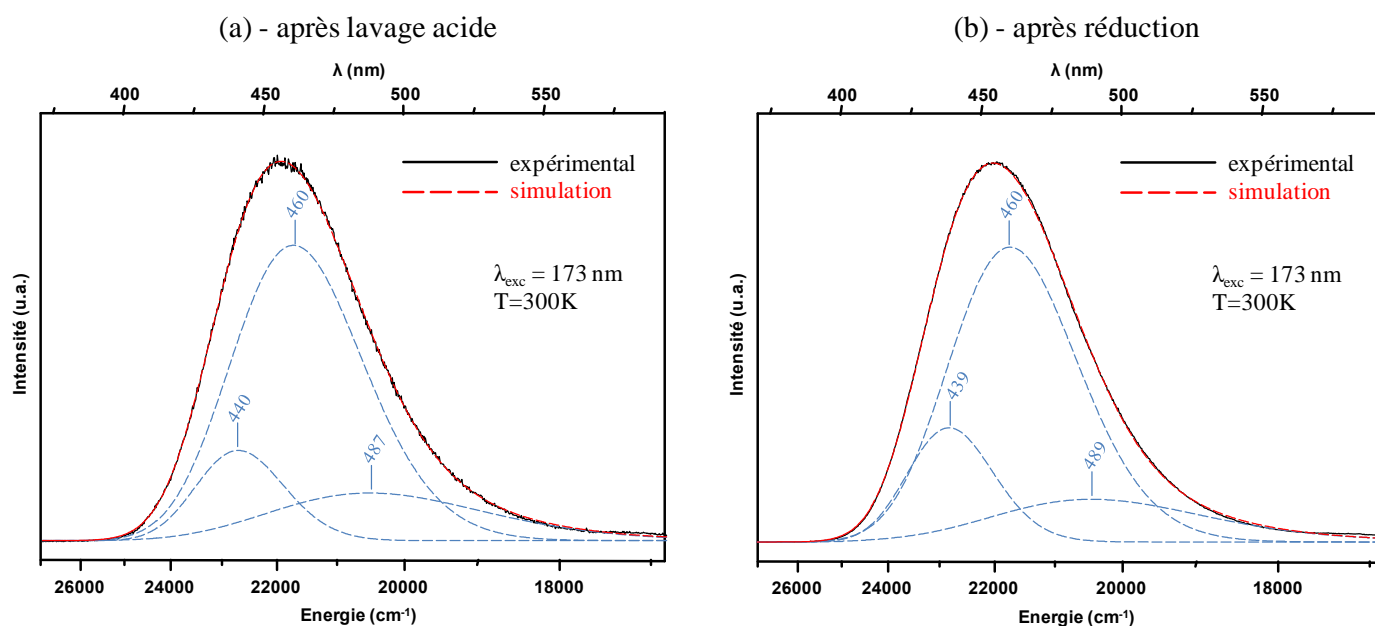


Figure 102 : Spectres d'émission sous excitation VUV résolus en 3 bandes gaussiennes pour la poudre bleue (a) après lavage acide puis (b) après traitement de réduction

Le Tableau 23 récapitule les résultats de ces deux déconvolutions et dresse une comparaison avec ceux présentés dans la littérature^[177] : il reprend les maximums de chaque bande gaussienne, leurs aires (normalisées à un total de 100 par rapport à l'aire totale pour la transition 4f⁶5d→4f⁷ de Eu²⁺ la plus intense, c'est-à-dire pour la poudre réduite) ainsi que leur attribution en termes de sites de substitution pour Eu²⁺^[140, 177]. Ce tableau donne également les résultats obtenus pour la déconvolution réalisée pour le spectre d'émission de la poudre de BAM commerciale (graphe non présenté).

	après lavage			après réduction			commercial			littérature ^[177]	Attributions
	Energie (cm ⁻¹)	λ (nm)	Aire (%)	Energie (cm ⁻¹)	λ (nm)	Aire (%)	Energie (cm ⁻¹)	λ (nm)	Aire (%)	λ (nm)	[140, 177]
	22725	440	1,4	22807	439	19,0	22787	439	1,4	435	BR
	21753	460	6,0	21732	460	67,2	21778	459	7,7	460	a-BR
	20539	487	1,4	20445	489	13,8	20807	481	3,9	490	mO
Total ∑ aires	/	/	8,8	/	/	100	/	/	13,0		
R ²	0,99975			0,99988			0,99982				

Tableau 23 : Bilan des déconvolutions réalisées sur les spectres d'émission sous excitation VUV pour la poudre bleue après lavage acide puis après réduction – Maximums et aires de chaque gaussienne – Comparaison et attribution des bandes en termes de sites de substitution pour Eu²⁺

Les spectres d'émission peuvent être déconvolués en trois gaussiennes. L'émission prépondérante est située aux alentours de 460 nm, comme dans le cas d'une excitation UV. Aussi, ces résultats confirment bien les observations déjà réalisées sous excitation UV, à savoir que les sites préférentiellement occupés par l'euporium divalent sont les sites a-BR (cf. paragraphe IV. B-b-ii de ce chapitre, page 166).

De plus, si l'on s'intéresse à l'aire totale couverte par l'émission sous excitation VUV, on observe que la poudre réduite semble environ 10 fois plus efficace que la poudre ayant seulement subi un lavage acide et que la poudre commerciale. Cette observation est à corréler à la quantité d'euporium divalent, multipliée par deux dans le cas de la poudre réduite (cf. paragraphe III. C de ce chapitre, page 156).

En résumé :

L'étude des spectres d'excitation de la matrice BAM :Eu a montré qu'elle était combinable avec un plasma Xe-Ne conventionnel, émettant dans le VUV, grâce à une large bande d'absorption, correspondant à l'excitation de la matrice.

L'étude des spectres d'émission, quant à elle, nous a permis de confirmer que l'euporium divalent au sein de nos échantillons était préférentiellement localisé dans les sites a-BR.

Les performances optiques peuvent être améliorées d'un facteur 10 en réalisant un traitement de réduction permettant de réduire Eu³⁺ → Eu²⁺.

V. Mélange de différents luminophores et simulation colorimétrique

Dans le cadre de ces travaux de thèse nous avons voulu étudier la possibilité de mélanger le luminophore bleu BAM:Eu (présentant les meilleures performances optiques, c'est-à-dire celui élaboré pour $3(f/o)_{th}$ après traitement thermique de réduction) avec deux autres luminophores rouge et vert (dont l’élaboration est maîtrisée au laboratoire) pour pouvoir générer de la lumière blanche à partir d’une excitation dans l’UV et/ou le VUV.

Comme dans le cas de l’association LED bleue + luminophores, une étude par simulation colorimétrique a été menée.

Les matrices $Y_3BO_6:Eu^{3+}$, $YBO_3:Eu^{3+}$, $LaPO_4:Ce^{3+}$, Tb^{3+} ou encore $Y_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ seront utilisés en tant que luminophores rouge pour les matrices borates et vert pour les autres. La matrice rouge hybride, présentée au chapitre 2, sera également utilisée. Ces matrices ont été choisies car elles correspondent à des luminophores efficaces sous les excitations qui nous intéressent et pour lesquels les procédés de synthèse sont maîtrisés au sein du laboratoire^[89, 179]. L’ensemble de ces matériaux luminescents utilisés pour réaliser le mélange optimal sont tous élaborés par chimie douce : voie citrate-Pechini pour $Y_3BO_6:Eu^{3+}$; voie hydrothermale pour $YBO_3:Eu^{3+}$ et $LaPO_4:Tb^{3+}$ et voie sol-gel pour $Y_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$.

En effet, les performances optiques des sources d’éclairage de demain dépendront à la fois des caractéristiques physiques des dispositifs mais aussi et surtout des matériaux luminescents choisis. En particulier, il est démontré depuis longtemps que les propriétés optiques des luminophores sont étroitement liées à leur morphologie, leur taille et leur cristallinité. De plus, il a été prouvé récemment que les LEDs blanches utilisant des particules de petites tailles avec une distribution étroite de taille de grains nécessitaient l’utilisation d’une quantité moindre de poudre pour atteindre les mêmes performances optiques que celles utilisant des particules de plus grosse taille ou de distribution polydisperse^[180-182]. Cette caractéristique est très intéressante d’un point de vue coût de fabrication d’autant plus que les terres rares utilisées dans les matériaux luminescents sont de plus en plus « rares » et par conséquent de plus en plus chères.

Trois simulations ont été réalisées correspondant à des excitations intéressantes pour les applications visées : 162 nm, simulant une excitation dans le VUV type plasma Xe-Ne ; 254 et 365 nm simulant une excitation par des LEDs UV.

Les conditions de calculs des simulations sont les mêmes que celles présentées au chapitre 2 – V (page 127). Le logiciel calcule les proportions de flux des luminophores qui maximisent l’IRC du

spectre final et détermine dans ces conditions la température de couleur et les coordonnées trichromatiques atteintes.

Les résultats théoriques obtenus pour ces trois simulations colorimétriques sont présentés dans le Tableau 24. Pour 254 et 365 nm, ces résultats tiennent compte de l'efficacité des luminophores (rendement quantique) ce qui n'est pas le cas pour 162 nm. Dans tous les cas, les résultats sont normalisés à un total de 1.

Luminophores		162 nm	254 nm	365 nm
Bleu	BAM :Eu ²⁺	0,13	0,04	0,03
Rouge	YBO ₃ :Eu ³⁺	0,56	/	/
	Y ₃ BO ₆ :Eu ³⁺	/	0,46	/
	Rouge hybride	/	/	0,03
Vert	LaPO ₄ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺	0,31	/	/
	Y ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Tb ³⁺	/	0,50	0,94
Résultats	Température de couleur (K)	2497	3492	7893
	IRC	92,6	92,9	92,5
	x	0,46	0,40	0,30
	y	0,39	0,37	0,30

Tableau 24 : Résultats des simulations colorimétriques pour une excitation à 162, 254 ou 365 nm

On constate que pour les trois simulations, on atteint des IRC de l'ordre de 93, IRC correspondant bien aux attentes de l'éclairage intérieur domestique.

En ce qui concerne les températures de couleur, alors que celles atteintes pour une excitation à 162 et 254 nm, 2497 et 3492 K respectivement, peuvent être qualifiées de chaudes, celle obtenue pour une excitation à 365 nm, soit 7893 K, peut être, quant à elle, qualifiée de froide. Ces températures de couleur démontrent la versatilité de l'association « mélanges de couleur Bleu-Vert-Rouge + LEDs UV et/ou excitation plasma », d'autant plus qu'il sera également possible de jouer sur le taux de dopage en terres-rares des différentes matrices. Elles démontrent également la possibilité, pour les futurs dispositifs d'éclairage, de couvrir toutes les applications qu'elles soient domestiques ou professionnelles, intérieures ou extérieures.

Notons toutefois que les coordonnées trichromatiques correspondantes restent un peu éloignées de celles du blanc idéal ($x=1/3$, $y=1/3$).

En résumé :

Pour l'association LED UV + luminophores (bleu, rouge et vert), le meilleur choix est celui associant les luminophores BAM :Eu²⁺ pour le bleu, hybride pour le rouge et Y₃Ga₅O₁₂:Tb³⁺ pour le vert avec une excitation à 365 nm : une température de couleur de 7893K est atteinte avec un IRC=93. Ce choix conduit à un blanc froid qui limite les applications (à des locaux industriels par exemple). En effet, même si les caractéristiques atteintes pour 254 nm correspondent mieux aux exigences de l'éclairage intérieur domestique, cette excitation est difficile à générer par des LEDs. Actuellement, les LEDs UV émettant à de telles longueurs d'onde ne sont pas à un stade de développement suffisamment avancé et leurs performances sont très faibles.

VI. Revêtement nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺

Aujourd'hui, dans les dispositifs associant LED et luminophores pour générer de la lumière blanche, les matériaux luminescents se trouvent sous forme de poudre compactée sur la puce de la LED. Cependant, les acteurs du domaine s'orientent de plus en plus vers des dispositifs de grande dimension, type dalles luminescentes. Dans ce cas, les luminophores compactés sont plus difficiles à utiliser notamment en raison de la difficulté à obtenir un dépôt homogène. Aussi, il est nécessaire de travailler sur d'autres mises en forme permettant l'obtention de cette homogénéité.

Nous nous sommes ainsi intéressés à la solution qui consiste à disperser la poudre luminescente nanostructurée de BAM :Eu dans une matrice polymère pour obtenir un matériau nanocomposite qui permettra d'élaborer des films de dimensions compatibles avec les applications.

A- Choix du polymère : la Poly(N-vinyl pyrrolidone) ou PVP^[183-184]

Le polymère choisi représente un modèle pour l'étude d'un revêtement nanocomposite polymère/BAM :Eu et constitue une étude préliminaire. En aucun cas il ne pourra être retenu pour les dispositifs utilisant des LEDs. Le choix du polymère a ainsi été guidé par ses propriétés de solubilité (dans l'eau et/ou l'alcool) afin d'obtenir une bonne dispersion de la poudre nanostructurée, et par la connaissance de son comportement en photooxydation. En effet, nous souhaitons étudier d'une part l'influence de la charge luminescente sur la photodégradation du polymère et d'autre part l'influence du photovieillissement du polymère sur les propriétés optiques du luminophore bleu dans le nanocomposite.

Notre choix s'est ainsi orienté vers la Poly(N-vinyl pyrrolidone) ou PVP. C'est un polymère hydrosoluble synthétique, se présentant sous forme de poudre blanche. Sa formule chimique est la suivante :

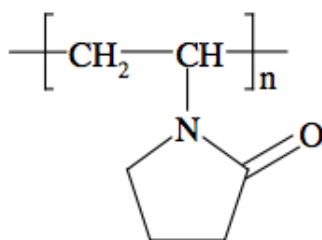


Figure 103 : Formule chimique de la Poly(N-vinyl pyrrolidone)

a. Propriétés physico-chimiques de la PVP

La nature de l'unité monomère de la PVP lui confère différents types de propriétés : alors que la partie amide lui attribue des propriétés hydrophiles et polaires, les groupements méthylènes, quant à eux, lui donnent des propriétés hydrophobes. Ainsi, grâce à ses propriétés amphiphiles, la PVP est soluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques (éthanol, isopropanol,...). Ce matériau peut être qualifié d'amorphe et est hygroscopique. Le Tableau 25 présente quelques-unes de ses propriétés physiques.

Température de transition vitreuse Tg (°C)	175
Indice de réfraction à 25°C	1,53
Densité moyenne (g.cm ⁻³)	1,20 ± 0,01

Tableau 25 : Propriétés physiques de la Poly(N-vinyl pyrrolidone)

Ce polymère présente une grande stabilité face au stockage dans des conditions normales et une bonne résistance chimique. Il permet la réalisation de films transparents.

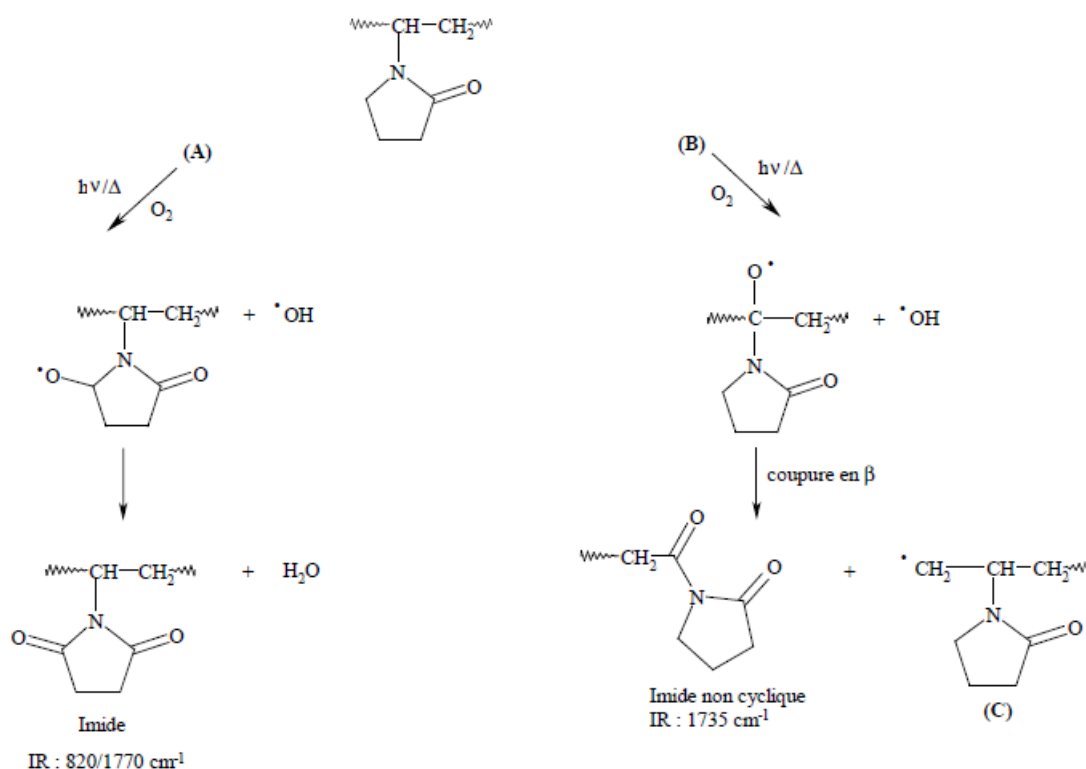
La PVP utilisée dans le cadre de ces travaux est caractérisée par une masse molaire de 360000 g.mol⁻¹.

b. Comportement photochimique de la PVP

Le comportement photochimique de la PVP a été étudié dans des conditions de vieillissement artificiel accéléré. L'irradiation à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm a montré que ce polymère présentait une grande sensibilité à la photooxydation^[183-184]. Avant de poursuivre, faisons quelques rappels généraux sur la photooxydation des polymères.

En conditions de vieillissement environnemental, la dégradation d'un matériau polymère provient de l'action couplée du rayonnement UV et de l'oxygène : on parle de photooxydation. Cette dernière met en jeu un mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne^[185]. Dans le cas où le polymère n'absorbe pas directement la lumière, la réaction de photooxydation en chaîne est induite par des impuretés chromophores dont la présence est liée au passé thermique du polymère. Ce mécanisme implique la formation d'hydroperoxydes comme photoproduits primaires. La décomposition, thermique ou photochimique, des hydroperoxydes conduit, de façon directe ou non, à la formation de photoproduits d'oxydation stables.

Dans le cas de la PVP, le mécanisme d'oxydation radicalaire peut conduire à la formation de deux types d'hydroperoxydes, dont la décomposition donne lieu à la formation de différents photoproduits. Le mécanisme impliqué est présenté à la Figure 104^[183].



La voie d'oxydation sur le carbone tertiaire (B) conduit à des coupures de chaînes macromoléculaires alors que la voie d'oxydation sur le carbone secondaire (A) conduit à des produits d'oxydation du noyau pyrrolidone sans coupure de chaîne. La dégradation de la PVP impliquant des coupures de chaînes va entraîner une diminution des masses molaires du polymère et une modification des propriétés du polymère.

B- Elaboration du nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺

Le nanocomposite est préparé à partir d'un mélange du polymère PVP en solution dans l'isopropanol anhydre ($C=83,3\text{g.L}^{-1}$) avec la poudre luminescente de BAM :Eu émettant dans le bleu (après lavage acide et obtenue pour le ratio (f/o) optimisé soit $3(f/o)_{\text{th}}$). Le mélange est réalisé avec un taux de charge massique de 15% par rapport à la masse de polymère utilisée dans le mélange.

L'homogénéisation du mélange est réalisée par une action mécanique appliquant des forces de cisaillement importante.

L'obtention du revêtement nanocomposite PVP/ BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ est explicité en Annexe C page 213.

Un revêtement vierge de PVP est également élaboré par cette même technique afin de pouvoir comparer ses propriétés à celles du nanocomposite.

Le film nanocomposite obtenu est souple, transparent, autosupporté et présente une luminescence bleue liée à la poudre de BAM :Eu dispersée dans la PVP comme l'illustrent les photographies sous excitation UV de la Figure 105a et 105b.

La Figure 105c présente également la photo d'un film nanocomposite PVP/BAM :Eu, élaboré dans les mêmes conditions mais sans action mécanique poussée lors du mélange poudre/polymère. On observe très distinctement (à l'œil nu), l'inhomogénéité de ce mélange. L'action mécanique est donc nécessaire pour la réalisation de revêtements homogènes.

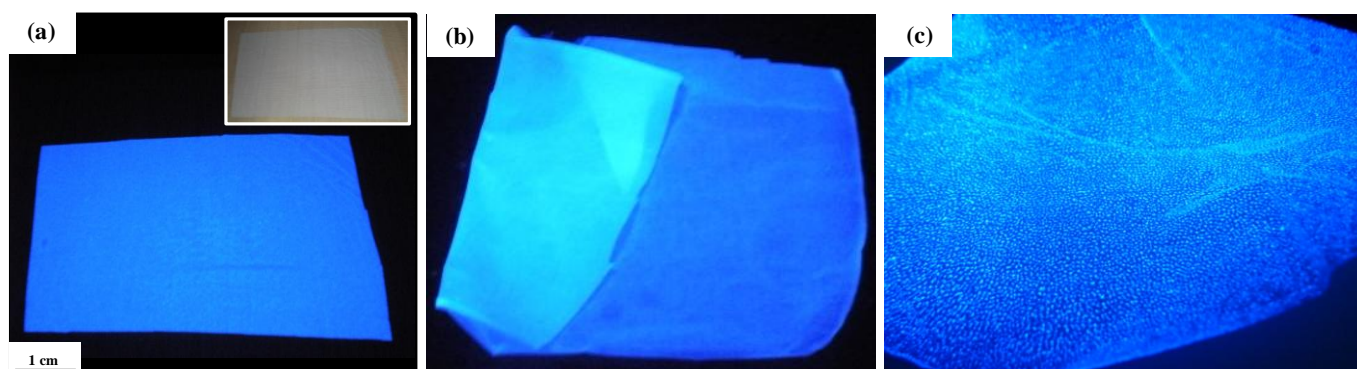


Figure 105 : Films nanocomposites PVP/ BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ élaborés (a,b) avec et (c) sans action mécanique lors du mélange poudre/polymère

C- Caractérisations structurales, morphologiques et optiques du nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺

Le revêtement nanocomposite PVP/BAM:Eu et le film vierge de PVP ont été caractérisés par plusieurs techniques : DRX, IR, MEB, MET, photoluminescence ...

a. Caractérisations structurales

Dans le but de vérifier que l'incorporation de la charge luminescente de BAM:Eu dans la matrice polymère PVP n'entraîne pas de modifications structurales du luminophore, une analyse par DRX sur le nanocomposite a été réalisée. La Figure 106 présente une comparaison entre les diffractogrammes X du film vierge de PVP, du film nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ et de la poudre de BAM:Eu ayant servi à son élaboration.

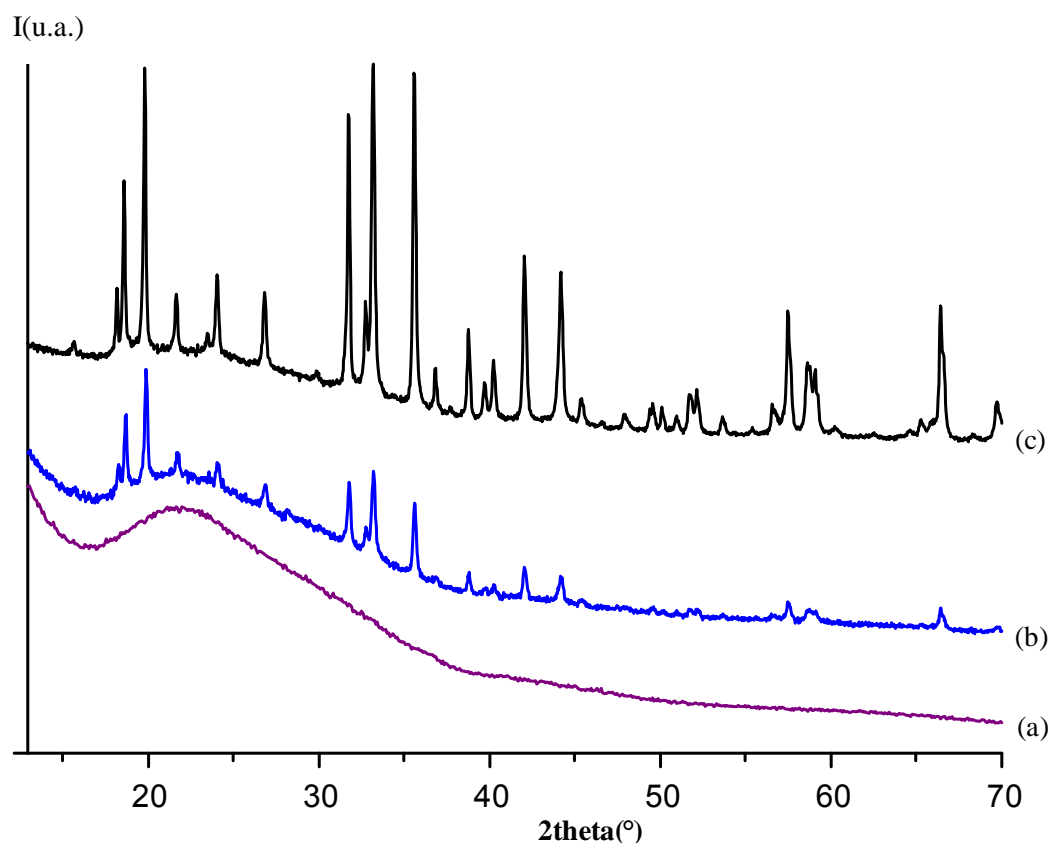


Figure 106 : Diffractogrammes X de (a) film PVP vierge, (b) film nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ et (c) poudre de BAM:Eu

On observe que le diffractogramme X du nanocomposite (Figure 106b) présente les pics de diffraction caractéristiques de la poudre de BAM (Figure 106c) utilisée pour son élaboration. De plus, le film de PVP vierge ne présente aucun pic de diffraction mais uniquement une large bande localisée vers

22° (2 θ), traduisant le caractère amorphe du polymère. Ces observations confirment l'absence de modifications structurales du luminophore une fois incorporé dans la matrice PVP.

Une étude par spectroscopie IR en transmission sur le nanocomposite a également été menée.

La Figure 107 présente une comparaison entre le spectre d'un film de PVP vierge et celui du film nanocomposite.

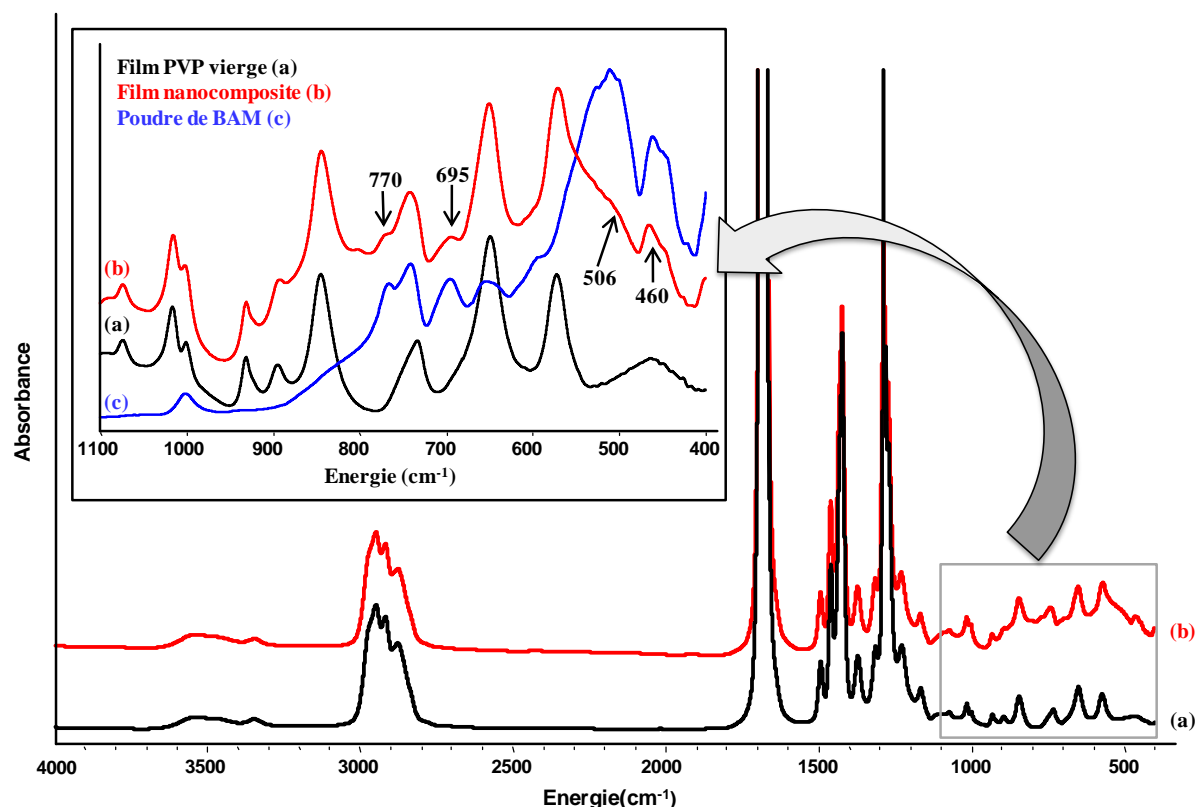


Figure 107 : Spectres infrarouge de (a) film PVP vierge, (b) film nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ et zoom de comparaison entre films/ poudre de BAM:Eu en encart

Le spectre IR du film vierge présente les bandes d'absorption caractéristiques de la PVP. Le Tableau 26 présente les attributions de ses bandes principales^[184].

Energie (cm ⁻¹)	Attributions
3460	Etirement OH
2920	Etirement antisymétrique C-H de CH ₂
2880	Etirement symétrique C-H de CH ₂
1670	Etirement C=O
1460	Déformation C-H de CH ₂
1425	Déformation C-H de CH ₂ C=O
1375	Déformation C-H
1285	Déformation C-N
1170, 1050	Etirement C-C du cycle
845	Déformation du noyau pyrrolidone

Tableau 26 : Attribution des principales bandes d'absorptions de la PVP

En ce qui concerne le spectre infrarouge du film nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺, il correspond à la somme des bandes d'absorption propres à la PVP et celles propres à la poudre de BAM:Eu utilisée pour son élaboration. Comme le montre le zoom de la zone 1100-400 cm⁻¹ (encart de la Figure 107), on retrouve, sur le spectre du nanocomposite, quatre bandes d'absorption caractéristiques de la structure du BAM à savoir celles localisées à 460, 506, 695 et 770 cm⁻¹. Encore une fois, ces observations prouvent l'absence de modifications structurales du luminophore une fois incorporé dans la matrice polymère PVP.

Dans le cas du nanocomposite, on observe que la bande localisée vers 740 cm⁻¹ n'a pas exactement la même allure que dans le film de PVP seul ceci en raison d'une bande de vibration de la charge qui se superpose. Pour finir, on observe également entre 950 et 700 cm⁻¹ une remontée de la ligne de base qui provient d'une contribution des charges lumineuses.

La spectroscopie IR permet de déterminer l'épaisseur des films de PVP vierge à partir d'une droite de calibration^[183]. En effet, la bande d'absorption IR à 1370 cm⁻¹, qui correspond à la vibration de déformation de la liaison C-H, permet de déterminer l'épaisseur des films selon l'équation suivante :

$$\text{Absorbance} = 0,0175 \times \text{épaisseur} (\mu\text{m})$$

Lors de l'étude du photovieillissement des films, les spectres IR des films nanocomposites seront corrigés pour la comparaison entre films de PVP vierge et nanocomposite dans le but d'obtenir la même absorbance à 1370 cm⁻¹ correspondant ainsi à une même quantité de PVP.

Les films étudiés ont des épaisseurs de 22 μm pour le film de PVP vierge et 21 μm pour le film nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ (mesurées au micromètre).

Les films de PVP vierge et du nanocomposite ont également été caractérisés par spectroscopie UV-Visible (cf. Annexe E page 216). La Figure 108 présente les spectres UV-Visible obtenus.

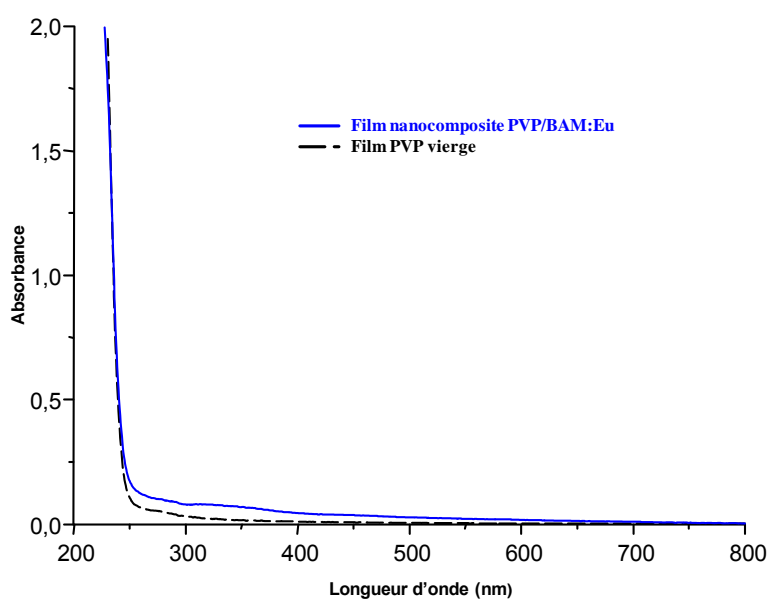


Figure 108 : Spectres UV-Visible du film PVP vierge et du film nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺

La Figure 108 montre que la PVP n'absorbe pas au-delà de 300 nm c'est-à-dire dans toute la région du visible voire proche UV. Ainsi, la PVP n'interférera pas avec les propriétés optiques du luminophore. Le spectre du film de nanocomposite présente une légère absorption entre 250 et 450 nm qui est liée à la présence de la charge lumineuse de BAM :Eu (absorption de la charge).

b. Caractérisations morphologiques

Différentes caractérisations morphologiques ont été réalisées sur les films nanocomposites par MEB et MET. Une étude par microscopie confocale a également été réalisée au centre d'Imagerie Confocale de Clermont-Ferrand (ICCF) en collaboration avec Jean-Louis Couderc, responsable scientifique de ce plateau technique.

Dans un premier temps, les clichés MET du nanocomposite PVP/ BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ nous ont permis de caractériser l'état de dispersion des charges lumineuses dans la matrice polymère. Cet état de dispersion sera également confirmé par l'étude réalisée par microscopie confocale.

La Figure 109 présente les micrographies du mélange PVP et particules de BAM :Eu du revêtement nanocomposite obtenu après évaporation de la solution sur la grille utilisée pour l'observation MET (Cf. Annexe E page 217). La région lumineuse correspond à la matrice PVP et les zones sombres et étroites représentent les particules lumineuses avec leur morphologie plaquettaire caractéristique.

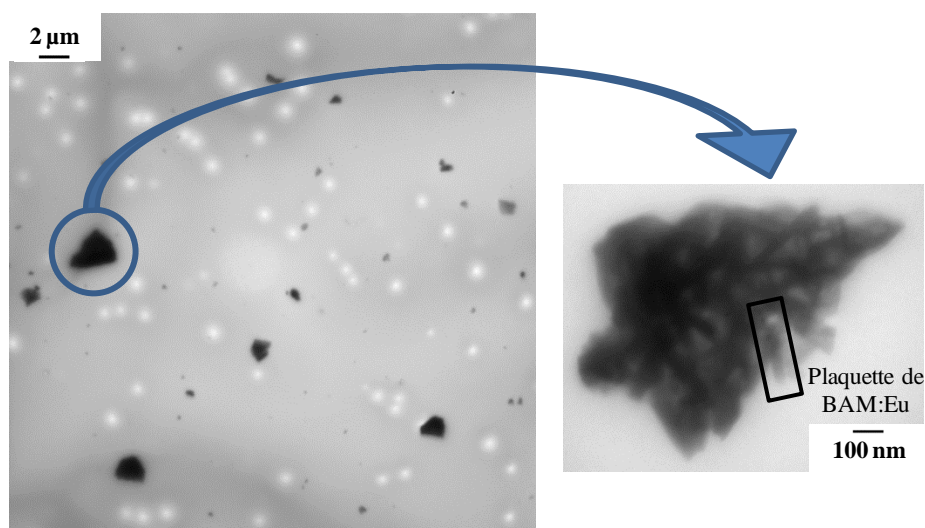


Figure 109 : Clichés MET du nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺

On voit que les charges lumineuses sont dispersées de façon aléatoire au sein de la matrice PVP. Cependant pour certaines de ces charges, comme le montre le zoom présenté Figure 109, un phénomène d'agglomération est encore observé malgré les forces de cisaillement appliquées lors du mélange polymère/poudre.

L'observation (dans sa tranche) du film nanocomposite, obtenu après élaboration au moyen du banc d'enduction, par la réalisation d'images MEB (Figure 110) nous ont permis de prouver l'incorporation des charges de BAM:Eu dans le revêtement. En effet, comme le montrent les images de la Figure 110, on retrouve la morphologie plaquettaire caractéristique observée sur la poudre seule ayant servi à l'élaboration du nanocomposite (cf. III. B - b page 152).

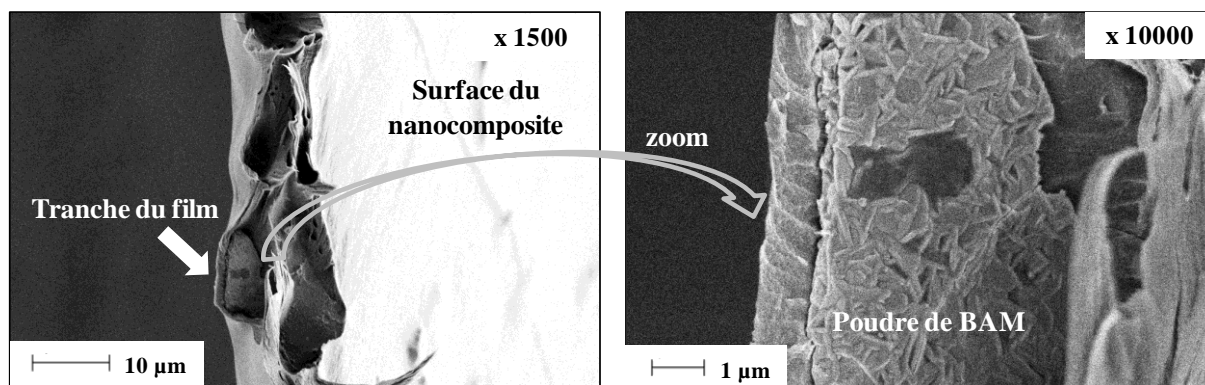


Figure 110 : Images MEB du nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺

L'étude par microscopie confocale a été menée au moyen d'un microscope Zeiss LSM 510. La longueur d'onde de la source excitatrice choisie est 405 nm correspondant à une longueur d'onde sous laquelle notre luminophore BAM:Eu présente une émission bleue caractéristique. A cette longueur d'onde, la PVP ne présente pas de propriétés d'émission. Une image est présentée à la Figure 111 et prouve une fois encore la bonne dispersion des charges luminescentes au sein de la matrice PVP.

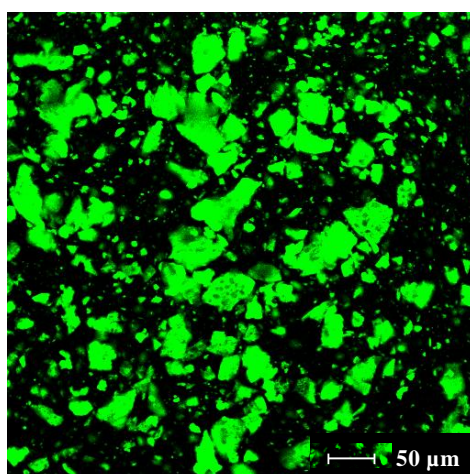


Figure 111 : Image de microscopie confocale du nanocomposite PVP/BAM:Eu²⁺ ($\lambda_{\text{exc}}=405\text{nm}$)

c. Propriétés optiques du nanocomposite dans l'UV-Visible

Les propriétés optiques du revêtement nanocomposite PVP/ BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ ont été étudiées.

Les Figure 112a et c présentent respectivement les spectres d'émission et d'excitation du nanocomposite enregistrés à 300 K au moyen du dispositif utilisant une lampe xénon. Une comparaison avec une poudre BAM :Eu est présentée sur les Figure 112b et d (ces spectres n'ont pas été enregistrés exactement dans les mêmes conditions, la poudre conduisant à saturation pour les mêmes paramètres d'enregistrement que le nanocomposite).

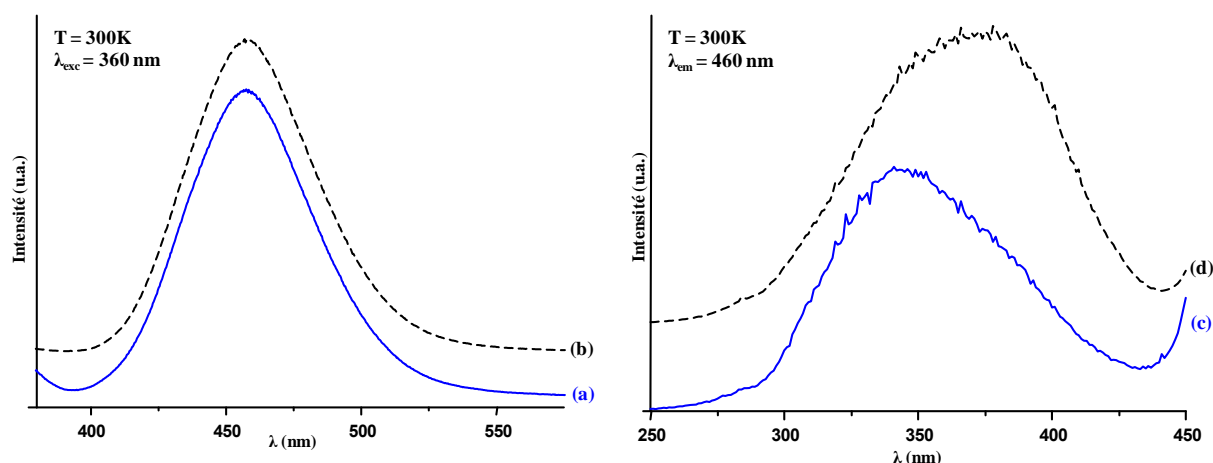


Figure 112 : Spectres d'émission (a,b) et d'excitation(c,d) pour le nanocomposite PVP/BAM:Eu²⁺ (a,c) et pour la poudre BAM :Eu (b,d)

Globalement, les spectres présentent la même allure que ceux observés sur la poudre seule ayant servi à l'élaboration du revêtement. Le polymère ne modifie pas les propriétés optiques du composite.

Le spectre d'émission présente une large bande centrée à 458 nm qui correspond aux transitions de l'euporium divalent entre le niveau de plus basse énergie de la configuration 4f⁶5d et le niveau fondamental ⁸S_{7/2} (4f⁷).

Le spectre d'excitation associé, enregistré en monitorant l'émission bleue à 460 nm présente une large bande centrée sur 345 nm qui correspond aux transitions électroniques caractéristiques de l'ion Eu²⁺ entre l'état fondamental et les niveaux éclatés 5d. Ce maximum en excitation est décalé par rapport à celui observé sur la poudre seule (375 nm). De plus, ce spectre ne présente pas rigoureusement la même structure. Sans supputer sur de possibles « confinements » induits par la géométrie, effet déjà observé dans les systèmes en couche mince^[184], nous préférons reproduire ce genre de mesure avec d'autres polymères, ce qui est l'objet de futurs travaux.

D- Etude du photovieillissement du nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺

Le photovieillissement des films nanocomposites PVP/BAM :Eu a été réalisé afin d'étudier l'influence des charges luminescentes de BAM :Eu dispersées dans la PVP sur les propriétés photochimiques du revêtement : observe-t-on une modification du comportement photochimique du nanocomposite par rapport à un film de PVP vierge ?

Le comportement photochimique a été étudié dans des conditions représentatives du milieu naturel extérieur (lumière solaire et oxygène) à l'aide d'un dispositif d'irradiation artificielle accélérée (SEPAP 12-24 décrite en Annexe D page 214). Les films sont irradiés à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) et à une température de 60°C.

a. Spectres IR de la PVP seule

La Figure 113 montre l'évolution des spectres IR d'un film de PVP seule au cours de la photooxydation dans la zone des carbonyles (Figure 113a) et entre 1100 et 700 cm⁻¹ (Figure 113b). Des mesures ont été réalisées toutes les cinq heures jusqu'à t=50h puis toutes les dix heures jusqu'à t=80h.

On observe la formation de plusieurs bandes d'absorption caractéristiques de la formation des produits d'oxydation de la PVP^[184].

Dans la zone entre 1900 et 1500 cm⁻¹ (Figure 113a) correspondant à la zone des carbonyles, on observe l'apparition d'une bande d'absorption à 1770 cm⁻¹, un épaulement vers 1735 cm⁻¹ et une large bande vers 1540 cm⁻¹.

Dans la zone localisée entre 1100 et 700 cm⁻¹ (Figure 113b), on observe l'apparition de bandes d'absorption à 785, 985 et 1060 cm⁻¹; et de deux points isobestiques (nombre d'onde spécifique pour lequel l'absorbance totale de l'échantillon reste constante au cours du photovieillissement) avec la diminution de la bande à 845 cm⁻¹ et l'apparition d'un épaulement à 820 cm⁻¹, et la diminution de la bande à 930 cm⁻¹ et l'apparition d'un épaulement à 910 cm⁻¹.

Ces produits d'oxydation ont été identifiés lors d'études précédentes et un mécanisme de photooxydation de la PVP à grandes longueurs d'onde a été proposé^[183-184].

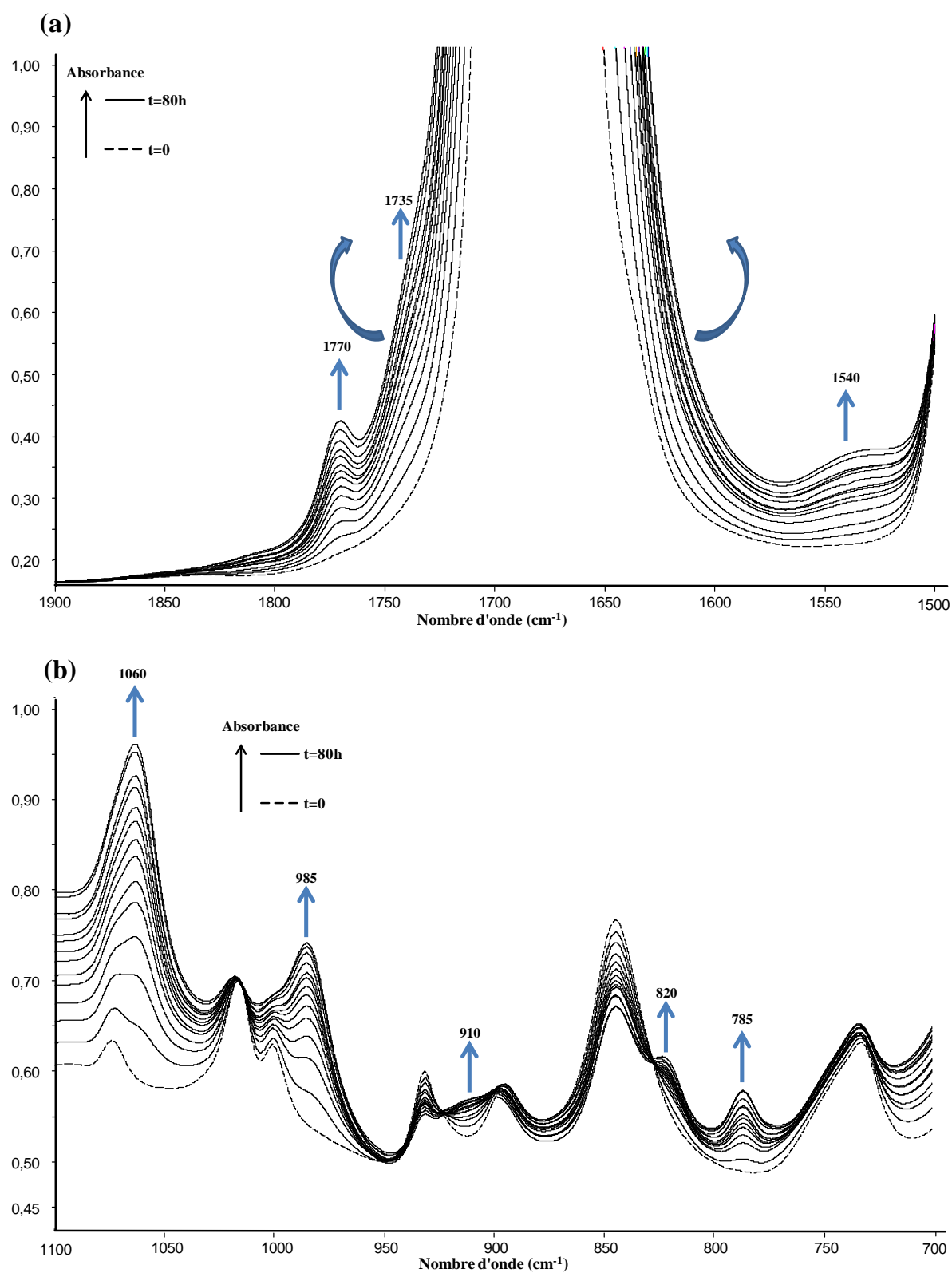


Figure 113 : Spectres IR entre (a) 1900-1500 cm⁻¹ et (b) 1100-700 cm⁻¹ du film de PVP vierge au cours de la photooxydation

b. Spectres IR du nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺

La Figure 114 présente l'évolution des spectres IR du film nanocomposite au cours de la photooxydation.

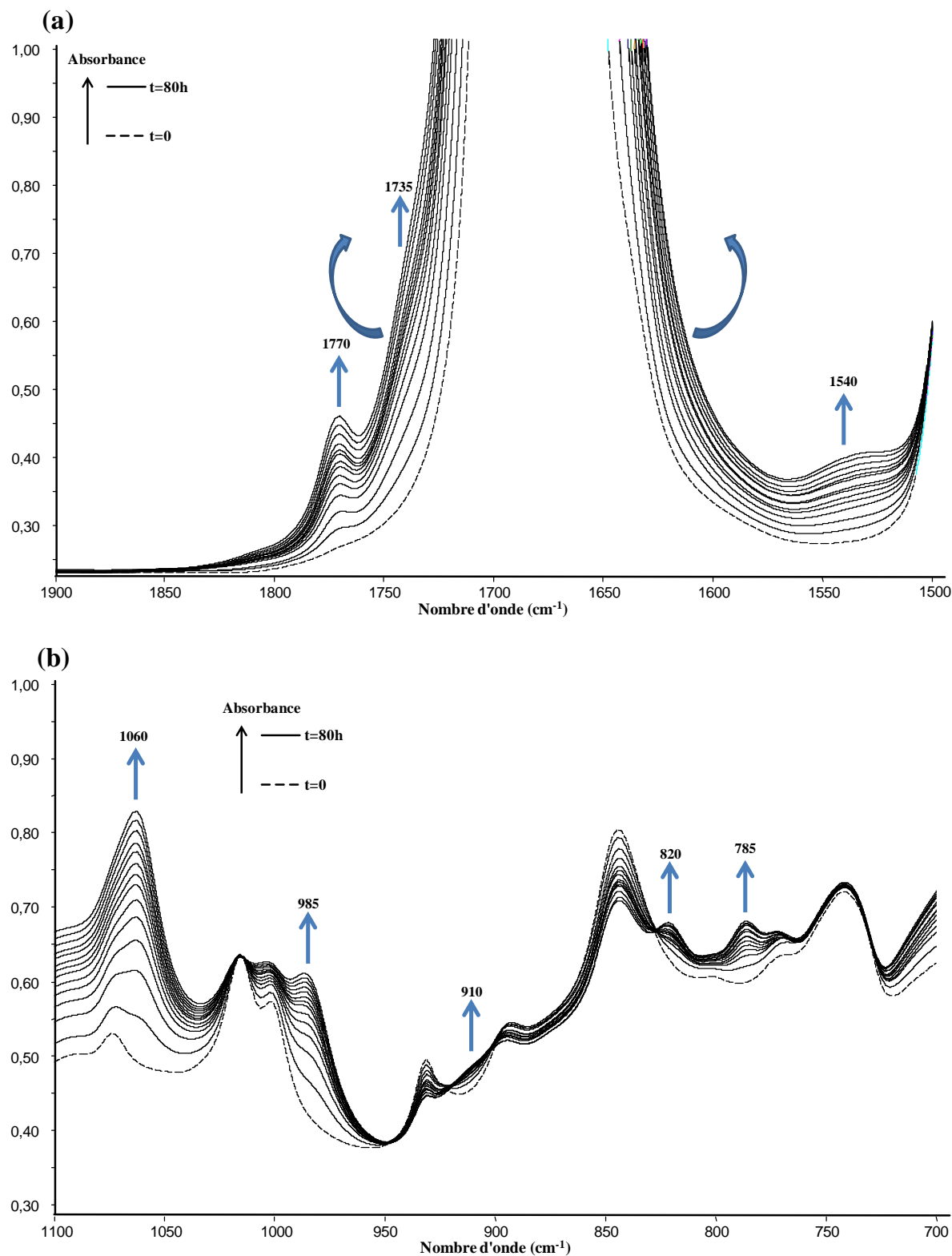


Figure 114 : Spectres IR entre (a) 1900-1500 cm⁻¹ et (b) 1100-700 cm⁻¹ du film nanocomposite au cours de la photooxydation

On observe globalement la formation des mêmes bandes d'absorption que pour le film de PVP vierge (Figure 113).

Ces observations nous permettent de conclure que les particules de BAM :Eu n'ont pas d'influence sur le mécanisme de photooxydation de la PVP à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. On obtient les mêmes photoproduits d'oxydation.

c. Cinétiques de photooxydation

La comparaison des spectres IR au cours de la photooxydation a montré que la charge luminescente n'avait pas d'influence sur le mécanisme de photooxydation de la PVP.

Nous allons désormais nous attacher à savoir si cette charge a un impact sur la cinétique de photooxydation du polymère : la charge est-elle pro-dégradante ?

Pour ce faire, nous avons comparé la variation d'absorbance de plusieurs bandes de vibration infrarouge en fonction du temps d'irradiation. Nous avons tracé les cinétiques de photooxydation pour les bandes IR à 1770, 1060 et 985 cm⁻¹ correspondant à des photoproduits d'oxydation de la PVP. Une comparaison a été réalisée entre un film de PVP vierge et un de nanocomposite. Les valeurs d'absorbance seront corrigées afin de comparer PVP et nanocomposite avec une même quantité de PVP (c'est-à-dire pour une même absorbance à 1370 cm⁻¹ à t=0h).

Les cinétiques de photooxydation obtenues sont représentées à la Figure 115.

La comparaison des cinétiques de photooxydation de films de PVP vierge et de nanocomposite ne montre pas de différences très marquées. Ces résultats nous permettent de conclure que la charge luminescente de BAM :Eu n'a pas d'influence significative sur la vitesse d'oxydation du polymère soumis à une irradiation à des longueurs d'onde > 300 nm. Les particules luminescentes n'ont pas d'effet pro-dégradant.

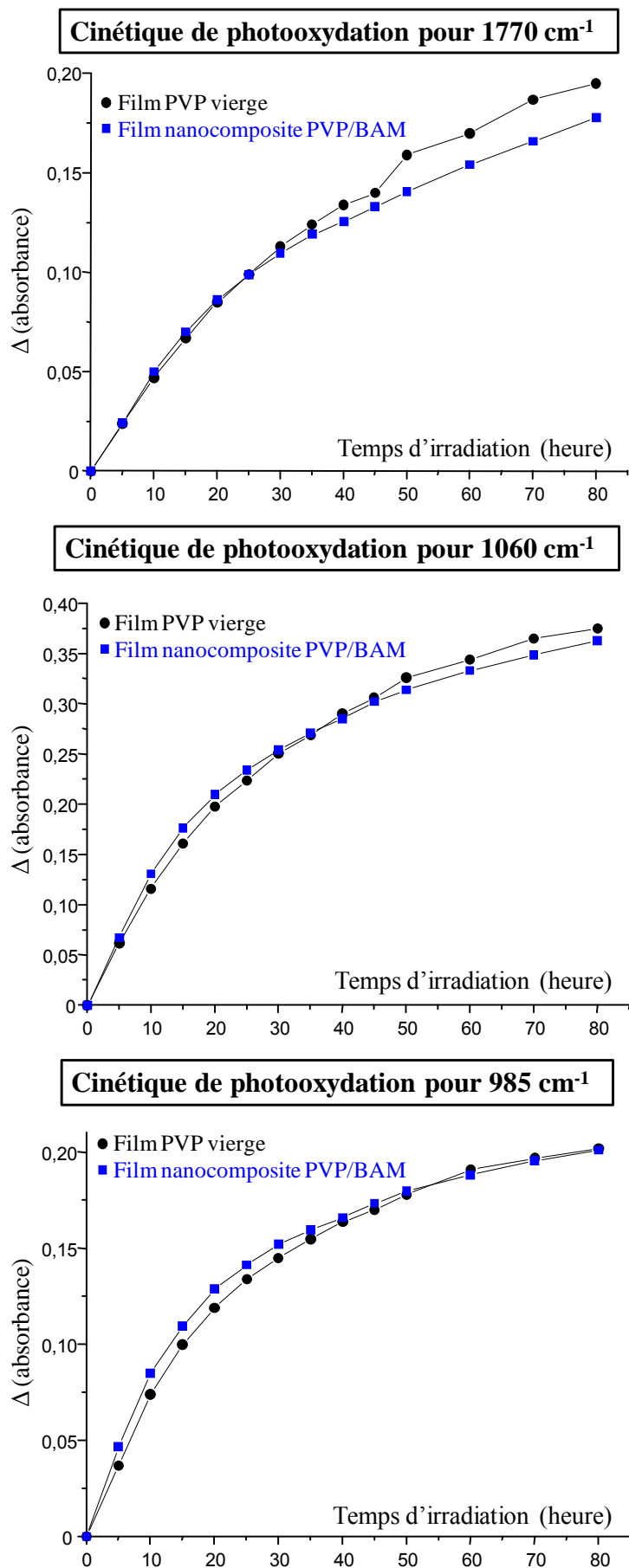


Figure 115 : Cinétiques de photooxydation à $\lambda > 300$ nm de films de PVP vierge et de nanocomposite

E- Evolution des propriétés optiques du nanocomposite PVP/BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ au cours du photovieillissement

Le suivi des propriétés optiques, au cours du photovieillissement, a été réalisé sur des films nanocomposites photooxydés pendant 80 heures à $\lambda > 300\text{nm}$, au moyen du dispositif utilisant une lampe Xénon. La Figure 116 présente l'évolution des spectres d'excitation et d'émission des nanocomposites avant et après irradiation.

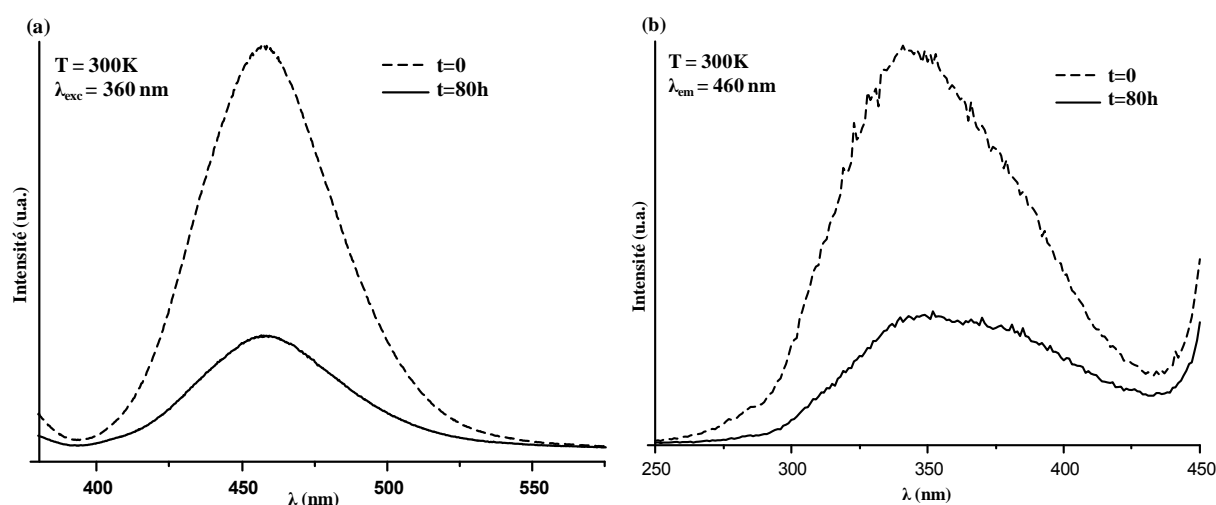


Figure 116 : Spectres d'émission (a) et d'excitation (b) pour le nanocomposite PVP/BAM:Eu²⁺ à l'état initial et après 80h de photovieillissement

Globalement, ces spectres enregistrés présentent la même allure.

En ce qui concerne les spectres d'excitation, on observe que la photooxydation du nanocomposite n'a pas d'incidence sur la position de la bande d'absorption de l'ion Eu²⁺. Par contre, elle s'accompagne d'une diminution de l'émission de la fluorescence, d'un facteur de l'ordre de 3, après 80h de photooxydation (facteur déterminé en réalisant une déconvolution par un profil Pseudo-Voigt des spectres d'émission), pouvant être expliquée par des processus de désexcitation non radiative favorisée par les produits de photooxydation formés mis en évidence dans le paragraphe VI. D - b page 190. Un autre aspect peut aussi être envisagé, celui des phénomènes de craquelures entraînant des modifications de surface de la structure.

En résumé :

La mise en forme d'un revêtement nanocomposite homogène « PVP/BAM :Eu », compatible avec des LEDs UV, a pu être réalisée d'une façon relativement simple en dispersant la poudre luminescente nanostructurée de BAM :Eu au sein d'une matrice polymère.

Le film nanocomposite obtenu est souple, transparent, autosupporté et présente une luminescence bleue liée à la poudre de BAM :Eu dispersée dans la PVP. Nous avons montré que la charge luminescente introduite dans le nanocomposite conserve ses propriétés structurales, morphologiques et optiques. Nous avons également étudié le photovieillissement de ce revêtement nanocomposite et nous avons démontré que les particules de BAM :Eu n'ont pas d'influence sur le mécanisme de photooxydation du polymère (PVP) à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm.

Par ailleurs, après 80h d'irradiation à $\lambda > 300$ nm, on observe une diminution de l'émission de fluorescence de l'ion Eu^{2+} dans le revêtement nanocomposite qui peut s'expliquer par des processus de désexcitation induits par les produits de photooxydation de la PVP.

VII. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la synthèse par une voie originale, la combustion assistée par micro-ondes, du luminophore bleu $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$. Le rapport molaire optimal combustible/comburant (soit urée/nitrates) permettant l'obtention du matériau désiré a été déterminé comme étant trois fois le rapport molaire théorique. Après une étape de purification, par lavage acide, le matériau est obtenu de façon pure et présente une nanomorphologie plaquettaire.

Un traitement thermique de réduction, réalisé sur le matériau purifié, a également été étudié dans le but d'accroître le taux d'euporium divalent, ce dernier étant responsable des propriétés de luminescence désirées. Ce traitement n'entraîne pas de modifications de la morphologie ni même de la tailles des cristallites du matériau. La détermination des fractions relatives d'euporium divalent et trivalent, par aimantation et spectroscopie Mössbauer, a permis de montrer l'influence positive du traitement thermique de réduction : il permet de multiplier par deux le taux de Eu^{2+} . Une fraction massique d'euporium divalent de 0,71 est atteinte après réduction.

L'étude optique, réalisée sur la matrice BAM :Eu élaborée, a montré la bonne adéquation entre les propriétés optiques de cette matrice et les sources d'excitation envisagées dans une nouvelle génération de lampes propres, à savoir dans ce chapitre une LED UV (365 nm) ou un plasma Xe-Ne (173 nm).

Sous excitation UV, nous avons démontré que l'euporium divalent au sein des matrices BAM synthétisées par combustion assistée par micro-ondes était localisé dans les trois sites de substitution

possibles : Beevers-Ross (BR), anti-Beevers-Ross (a-BR) et middle oxygen (mO) et que le traitement réducteur $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ était sélectif et ne permettait de réduire que l'euporium trivalent localisé dans les sites a-BR. Dans nos matériaux, les spectres d'émission des poudres nous ont également permis de mettre en évidence une population plus importante des sites a-BR.

L'étude des spectres d'excitation de la matrice BAM :Eu a également montré qu'elle était combinable avec un plasma Xe-Ne conventionnel, émettant dans le VUV, grâce à une large bande d'absorption, correspondant à l'excitation de la matrice. L'étude des spectres d'émission sous excitation VUV, quant à elle, nous a permis de confirmer que l'euporium divalent au sein de nos échantillons était préférentiellement localisé dans les sites a-BR.

Pour les deux types d'excitation étudiées, UV et VUV, les performances optiques sont améliorées après réalisation du traitement thermique de réduction.

Des revêtements nanocomposites « polymère (PVP)/BAM :Eu » ont également été élaborés. Nous avons montré la possibilité d'obtenir des revêtements homogènes, souples, transparents, autosupportés et présentant une luminescence bleue liée à la poudre de BAM :Eu dispersée de façon homogène dans la PVP. La mise en forme n'entraîne pas de modifications des propriétés structurales, morphologiques et optiques de la matrice BAM :Eu.

L'étude du photovieillissement du nanocomposite a démontré que les particules de BAM :Eu n'ont pas d'influence sur le mécanisme de photooxydation de la PVP à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Cependant, après irradiation, on observe une diminution significative de l'émission de fluorescence de l'ion Eu^{2+} dans le nanocomposite qui peut sans doute s'expliquer par des processus de désexcitation induits par les produits de photooxydation de la PVP. Ces processus devront être mis en évidence au travers d'études optiques complémentaires.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ces travaux de thèse était de développer, dans le cadre du projet « *Luminosurf* », des matériaux luminescents nanostructurés compatibles avec des diodes électroluminescentes (LEDs) bleues pour générer de la lumière blanche, permettant de répondre aux contraintes imposées aux dispositifs d'éclairage actuels. Parallèlement, sur la base des résultats obtenus au laboratoire, des études ont été menées sur une composante bleue, compatible quant à elle, avec des LEDs UV ou un plasma Xe-Ne. Ces nouveaux dispositifs sont respectueux de l'environnement, puisque sans mercure, et dans le cas de ceux à base de LEDs, ils permettent l'utilisation d'une quantité moindre d'énergie électrique par rapport aux technologies actuellement les plus utilisées (ampoule à incandescence et lampes fluocompactes), pour un rendu équivalent. D'autres avantages peuvent être ajoutés comme par exemple une durée de vie plus importante, moins de maintenance,...

Dans le premier chapitre de ce mémoire, un état de l'art sur les dispositifs d'éclairage d'hier à aujourd'hui est présenté, en insistant sur les deux types de dispositifs ayant retenu notre attention, ceux à base de LEDs et de source plasma. Nous nous sommes attachés à décrire de manière très précise les deux axes de recherche suivants : l'association LED bleue + luminophores (projet « *Luminosurf* ») et LED UV + luminophores, toutes deux permettant de générer de la lumière blanche.

Cette étude nous a conduits à nous orienter vers le développement de matrices aluminates activées par des ions de terres rares, intéressantes pour les applications visées. Nous avons également choisi de nous intéresser à des voies de synthèse non conventionnelles permettant l'obtention de matériaux nanostructurés. Cette démarche a également été guidée par la nécessité de développer des revêtements luminescents composites « luminophores/polymère », de plus en plus utilisés dans les nouveaux dispositifs d'éclairage notamment avec le développement de grandes surfaces éclairantes. La morphologie des luminophores élaborés permet une dispersion plus « facile » de ces derniers au sein d'une matrice polymère, par rapport à des matériaux préparés par voie solide qui présentent une morphologie hétérogène à gros grains. Par conséquent, leur mise en forme est facilitée et conduit à l'obtention de revêtements homogènes. En effet, les procédés de synthèse choisis permettent une bonne dispersion des charges luminescentes au sein de la matrice polymère, en raison de l'obtention de suspensions stables de particules ou bien de poudres pouvant être broyées en très fine granulométrie.

Les matrices aluminates retenues pour ces travaux ont été les suivantes :

- ✓ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce) qui était le luminophore jaune au cœur du projet « *Luminosurf* » ; cette matrice associée à une LED bleue émettant à 460 nm permet de générer de la lumière blanche.
- ✓ $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM :Eu), luminophore bleu le plus utilisé dans les applications visées, cette matrice est compatible avec une excitation UV ou VUV.

La partie expérimentale de ce travail a été divisée en deux chapitres : l'un consacré à l'association LED bleue + luminophores et l'autre à l'association LED UV + luminophores.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit a été dédié aux travaux réalisés sur l'association LED bleue + luminophores. La matrice YAG :Ce a été synthétisée par voie solvothermale, voie de synthèse permettant l'obtention de la phase désirée à des températures nettement inférieures (225°C) à celles utilisées pour des techniques classiques de céramisation, pour lesquelles des traitements thermiques à 1500°C sont nécessaires à l'obtention de la phase YAG pure. Le procédé solvothermal permet l'obtention d'une suspension colloïdale stable avec une dispersibilité élevée de nanoparticules de YAG. D'autres types de formulations, basées sur la matrice YAG, ont également été synthétisées pour permettre une amélioration de la réponse spectrale du YAG :Ce sous excitation bleue.

Les suspensions obtenues en sortie de synthèse sont constituées de nanoparticules (NPs) de granulométrie définie et dispersées de manière homogène dans le milieu de synthèse. Les NPs primaires sont de forme sphérique et présentent un diamètre moyen compris entre 5 et 10 nm. Ces NPs primaires se regroupent spontanément en agrégats de taille comprise entre 20 et 35 nm comme l'ont montré les clichés MET réalisés. Le potentiel zêta ζ associé est de l'ordre de +60 mV, prouvant la stabilité très importante de la suspension de NPs dans les solvants de synthèse (mélange 1,4-BD/DEG).

L'influence d'un post-traitement thermique sur la cristallinité, la morphologie et la dispersibilité de la poudre de YAG :Ce(1%) a été étudiée par différentes techniques (DRX, ATR, MET, DDL,...). L'étude par zétamétrie a permis de démontrer que les poudres pouvaient être redispersées en milieu aqueux et sans phénomène d'agglomération pour $2 < \text{pH} < 7-8,5$ et ceci jusqu'à un traitement thermique de 500°C : des suspensions stables présentant un potentiel zêta $\zeta > +20$ mV sont obtenues. Au-delà de cette température de 500°C, on observe un phénomène d'agrégation des particules mis en évidence par microscopies (MET et MEB) et toute re-dispersion des particules en milieu aqueux est impossible. La nécessité de travailler avec des suspensions stables de particules pour une mise en forme de qualité sur des surfaces de grandes dimensions constitue l'intérêt de cette étude pour les applications visées.

L'étude des spectres d'excitation enregistrés sur les matrices élaborées dans le cadre du projet « *Luminosurf* », a montré la bonne adéquation entre les propriétés optiques de ces matrices et la source d'excitation envisagée dans une nouvelle génération de lampes propres, à savoir une LED bleue classique InGaN-GaN. En effet, la principale bande d'absorption présentée par les matrices et localisée aux alentours de 460 nm coïncide parfaitement avec le signal d'une LED bleue, faisant de nos matériaux des candidats potentiels pour générer de la lumière blanche à partir de ces sources d'excitation : ces matériaux présentent une large bande d'émission pouvant compléter le spectre visible généré par la diode.

Nous avons démontré que les performances optiques de la matrice YAG :Ce peuvent être nettement améliorées en réalisant un traitement thermique de réduction permettant de réduire les ions Ce^{4+} en Ce^{3+} : le rendement quantique atteint par une poudre réduite est de 60%, soit 1,5 fois plus important qu'une poudre non réduite.

Des revêtements composites homogènes « résine époxy / luminophores » ont également été élaborés par une mise en œuvre simple et se caractérisent par des propriétés optiques semblables à celles des poudres.

Le troisième chapitre, quant à lui, était consacré aux travaux menés sur l'association LED UV + luminophores. Le luminophore bleu BAM :Eu a été synthétisé par une voie originale : la combustion assistée par micro-ondes. Le rapport molaire optimal combustible (urée) / comburant (nitrates) permettant l'obtention du matériau désiré a été déterminé comme étant trois fois le rapport molaire théorique. La phase BAM obtenue coexiste avec une phase BaAl_2O_4 présente en faibles quantités et qui disparaît après lavage acide. Ainsi, après purification, le matériau est obtenu de façon pure et présente une nanomorphologie plaquettaire. Un post-traitement thermique de réduction a également été étudié. Une analyse par aimantation et spectroscopie Mössbauer nous a permis de montrer que ce traitement permet de multiplier par deux le taux d'euprium divalent, ce dernier étant responsable des propriétés de luminescence désirée, sans modifier la morphologie et la taille des cristallites du matériau.

L'étude optique, réalisée sur la matrice BAM :Eu élaborée, a montré la bonne adéquation entre les propriétés optiques de cette matrice et les sources d'excitation envisagées dans une nouvelle génération de lampes propres : la matrice BAM :Eu présente en effet des bandes d'absorption compatibles avec les signaux d'une LED UV ou d'un plasma Xe-Ne.

L'étude sous excitation UV nous a permis de montrer que le traitement réducteur $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ était sélectif et permettait de réduire uniquement l'euprium divalent localisé dans un des trois sites possibles de substitution de l'euprium au sein de la matrice BAM, le site anti-Beevers-Ross (a-BR). Sous les deux modes d'excitation étudiés, les spectres d'émission des échantillons nous ont permis de

mettre en évidence une population plus importante des sites a-BR. Nous avons également démontré que sous certaines longueurs d'onde d'excitation, les performances optiques sont améliorées après réalisation du traitement thermique de réduction : pour une excitation à 254 nm, le rendement quantique est multiplié par un facteur 1,25 et sous VUV, la poudre réduite est 10 fois plus efficace.

Des revêtements nanocomposites « polymère (PVP)/BAM :Eu » homogènes, souples, transparents et autosupportés ont été élaborés. Nous avons montré que la mise en forme n'entraîne pas de modifications des propriétés structurale, morphologique et optique de la matrice BAM :Eu. L'étude du photovieillissement du nanocomposite a montré que les particules de BAM :Eu n'ont pas d'influence sur le mécanisme et la cinétique de photooxydation de la PVP ($\lambda > 300$ nm). Cependant, après irradiation, on observe une diminution significative de l'émission de fluorescence de l'ion Eu^{2+} dans le nanocomposite. Celle-ci peut s'expliquer par des processus de désexcitation induits par les produits de photooxydation de la PVP. Un autre aspect peut aussi être envisagé, celui des phénomènes de craquelures entraînant des modifications de surface de la structure.

Pour chaque luminophore synthétisé (YAG :Ce et BAM :Eu) dans le cadre de ces travaux, nous avons cherché à l'associer à d'autres luminophores afin de générer de la lumière blanche à partir des sources d'excitation envisagées. Aussi, des simulations colorimétriques sous excitation bleue, UV ou VUV ont été réalisées afin de déterminer dans quelles proportions des luminophores émettant à différentes longueurs d'onde doivent être mélangés pour obtenir une couleur le plus proche du blanc idéal et répondant au mieux aux exigences de l'éclairage intérieur (IRC > 90 et température de couleur 3000-4000K). Le tableau suivant reprend l'ensemble des résultats obtenus lors de ces travaux de thèse :

Luminophores		162 nm	254 nm	365 nm	460 nm	
Jaune	YAG :Ce ³⁺	/	/	/	0,08	0,29
Bleu	BAM :Eu ²⁺	0,13	0,04	0,03	/	/
Rouge	YBO ₃ :Eu ³⁺	0,56	/	/	/	/
	Y ₃ BO ₆ :Eu ³⁺	/	0,46	/	/	/
	YAG :Pr ³⁺	/	/	/	0,92	/
	Rouge hybride	/	/	0,03	/	0,71
Vert	LaPO ₄ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺	0,31	/	/	/	/
	Y ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Tb ³⁺	/	0,50	0,94	/	/
Résultats	Température de couleur (K)	2497	3492	7893	3124	1874
	IRC	92,6	92,9	92,5	91	82
	x	0,46	0,40	0,30	0,43	0,61
	y	0,39	0,37	0,30	0,4	0,5

Le mélange correspondant le mieux aux exigences de l'éclairage intérieur à partir d'une source d'excitation de type LED bleue correspond à un mélange YAG :Ce + YAG :Pr : une température de couleur de 3124K est atteinte avec un IRC=91. Les coordonnées trichromatiques restent cependant un peu éloignées de celles du blanc idéal ($x=1/3$, $y=1/3$) mais correspond à un bon compromis.

Même si les caractéristiques atteintes pour 254 nm correspondent mieux aux exigences de l'éclairage intérieur domestique, cette excitation est difficile à générer par des LEDs. Actuellement, les LEDs UV émettant à de telles longueurs d'onde ne sont pas à un stade de développement suffisamment avancé et leurs performances sont très faibles.

Au vu de l'ensemble de ces résultats, il convient de réaliser expérimentalement les mélanges colorimétriques en respectant les formulations issues de la simulation, afin de confronter résultats théoriques et expérimentaux.

D'autres formulations sont en cours d'étude avec un travail plus approfondi sur la composante rouge pour des sources à base de LEDs bleues.

Les matrices développées peuvent aussi trouver des applications dans des domaines autres que l'éclairage : par exemple, dans le domaine de la visualisation (écrans à plasma) avec la matrice BAM :Eu. Dans ce cas, nous allons nous intéresser aux évolutions des propriétés optiques avec la température afin de s'assurer que les performances optiques restent stables en cours de fonctionnement.

La facilité de mise en forme de ces luminophores avec des matrices polymères compatibles avec l'excitation bleue et UV en termes de stabilité est un enjeu important pour la réalisation de surfaces éclairantes de grandes dimensions. Aussi, afin d'établir une fiche produit complète, une étude des propriétés photochimiques dans les conditions de fonctionnement réelles des dispositifs s'avère nécessaire et représente une suite logique à ce travail dans un futur proche.

ANNEXES

ANNEXE A : Caractérisations de la matrice YAG :Ce synthétisée par voie sol-gel	208
ANNEXE B : Démonstrateurs du projet « Luminosurf »	210
ANNEXE C : Elaboration des nanocomposites PVP/BAM :Eu	213
ANNEXE D : Dispositif de vieillissement photochimique	214
ANNEXE E : Techniques expérimentales de caractérisation	215
I- Diffraction des rayons X.....	215
II- Spectroscopie Infra-rouge.....	215
III- Spectrophotométrie UV-Visible.....	216
III- Analyse thermogravimétrique	217
IV- Techniques de microscopie.....	217
V- Diffusion Dynamique de la lumière et Zétamétrie.....	219
VI- Aimantation	222
VII- Spectroscopie Mössbauer	223
ANNEXE F : Appareillages utilisés pour les mesures de luminescence.....	224
I- Dispositif expérimental avec laser YAG à colorants pour la mesure de déclin.....	224
II- Dispositif expérimental avec la lampe à Xénon	224
III- Dispositif avec sphère d'intégration	224
IV- Dispositifs permettant l'étude VUV.....	226

Table des figures

<i>Figure 117 : Diffractogramme X de la matrice YAG :Ce(1%) préparée par voie sol-gel</i>	<i>208</i>
<i>Figure 118 : Images MET et MEB de la matrice YAG :Ce(1%) préparée par voie sol-gel.....</i>	<i>208</i>
<i>Figure 119 : Spectre d'émission de la matrice YAG :Ce(1%) préparée par voie sol-gel sous excitation bleue (T=300K)</i>	<i>209</i>
<i>Figure 120 : Luminescence observée en fonction du pourcentage massique de YAG:Ce(1%) par rapport à l'alumine.....</i>	<i>209</i>
<i>Figure 121 : Vue éclatée d'un Luxspace Philips et emplacement de l'élément à tester</i>	<i>210</i>
<i>Figure 122 : Installation des luminaires Luxspaces équipés des différents disques de luminophores à tester ...</i>	<i>211</i>
<i>Figure 123 : Schéma de principe du démonstrateur D2</i>	<i>211</i>
<i>Figure 124 : Photos du démonstrateur D2 (a) sans et (b) avec la couche de luminophores</i>	<i>212</i>
<i>Figure 125 : Photo du démonstrateur D2 XXL</i>	<i>212</i>
<i>Figure 126 : Banc d'enduction Erichsen Coatmaster 809 MC</i>	<i>213</i>
<i>Figure 127 : Chambre d'irradiation d'une enceinte SEPAP 12-24 (a) et spectre émis par les lampes Novalamp RVC 400W</i>	<i>214</i>
<i>Figure 128 : (a) Configuration Bragg-Brentano et (b) montage en « ϑ-ϑ »</i>	<i>215</i>

<i>Figure 129 : Schéma des interactions faisceau d'électrons-matière</i>	<i>217</i>
<i>Figure 130 : Double couche électronique entourant une particule en solution.....</i>	<i>220</i>
<i>Figure 131 : Schéma du montage utilisé pour les mesures réalisées avec le dispositif C9920-02G de chez Hamamatsu.....</i>	<i>225</i>
<i>Figure 132 : Dispositif expérimental VUV du LPCML pour les spectres d'excitation</i>	<i>226</i>
<i>Figure 133 : Schéma de l'enceinte expérimental VUV du LPCML</i>	<i>227</i>
<i>Figure 134 : Efficacité de la lampe deutérium D200 du dispositif VUV de l'équipe MI de l'ICCF.....</i>	<i>228</i>
<i>Figure 135 : Vue générale du dispositif VUV de l'équipe MI de l'ICCF.....</i>	<i>229</i>

ANNEXE A : Caractérisations de la matrice YAG :Ce synthétisée par voie sol-gel

Le protocole de synthèse par voie sol-gel de la matrice YAG :Ce(1%) est décrit au Chapitre 2 de ce mémoire (paragraphe II. A page 87). Le traitement thermique final réalisé pour obtenir la phase désirée pure correspond à un traitement sous air pendant 4h à 1100°C. Le diffractogramme X présenté sur la Figure 117 est alors obtenu.

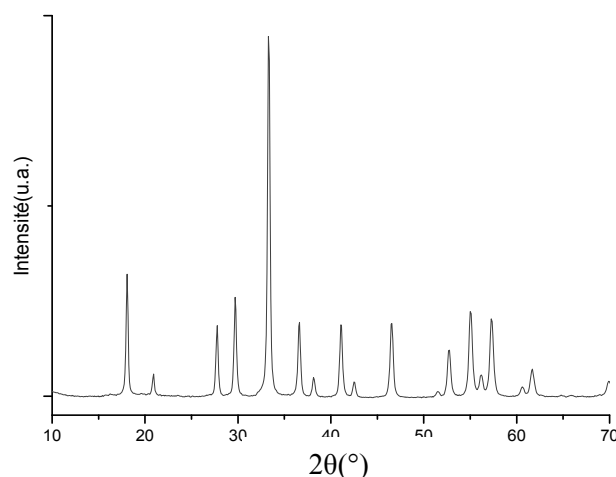


Figure 117 : Diffractogramme X de la matrice YAG :Ce(1%) préparée par voie sol-gel

L'ensemble des pics de diffraction observés correspondent à la matrice YAG (fiche JCPDS n°33-0040) ; aucune autre phase n'est obtenue.

L'équation de Scherrer a été utilisée pour accéder à la taille moyenne des cristallites constituant la poudre, une valeur de 24 nm a été calculée.

Des clichés MET et MEB de cette matrice sont présentés à la Figure 118.

L'analyse de ces clichés montre que la poudre de YAG :Ce(1%) préparée par voie sol-gel est nanostructurée, des particules primaires sphériques très agglomérées sont observées (de diamètre de l'ordre de 30 nm).

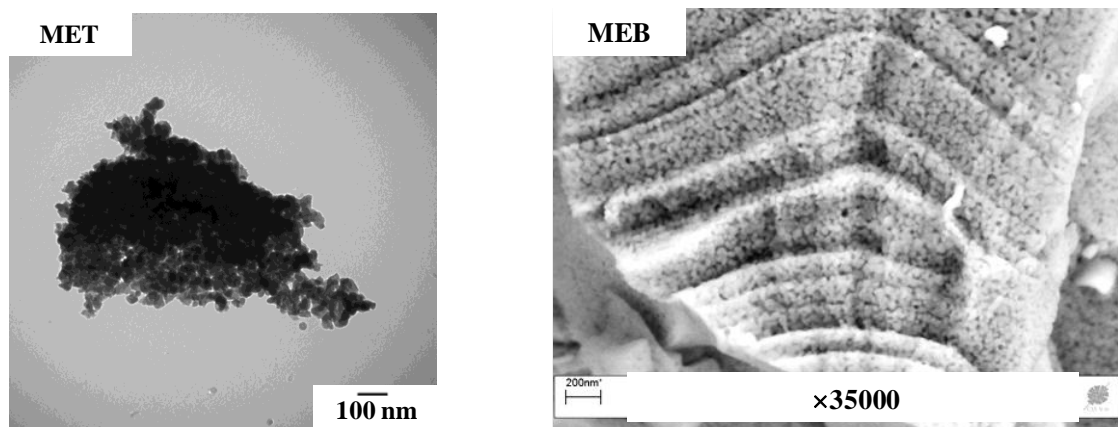


Figure 118 : Images MET et MEB de la matrice YAG :Ce(1%) préparée par voie sol-gel

Ce matériau présente, sous excitation bleue (450 nm) à température ambiante ($T=300\text{K}$) le spectre d'émission suivant (Figure 119) :

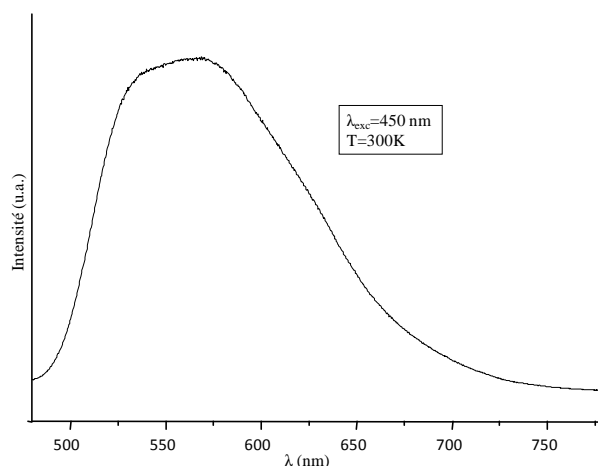


Figure 119 : Spectre d'émission de la matrice YAG :Ce(1%) préparée par voie sol-gel sous excitation bleue ($T=300\text{K}$)

On observe une large bande asymétrique dont le maximum se situe aux alentours de 560 nm, correspondant aux transitions $^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ de l'ion Ce^{3+} au sein de la matrice YAG.

Le rendement quantique associé, sous cette excitation (460 nm) est de l'ordre de 70%.

L'influence de l'alumine utilisée comme réflecteur sur les performances optiques de la matrice YAG :Ce(1%) préparée par voie sol-gel a été testée, les résultats obtenus sont résumés sur la figure 3.

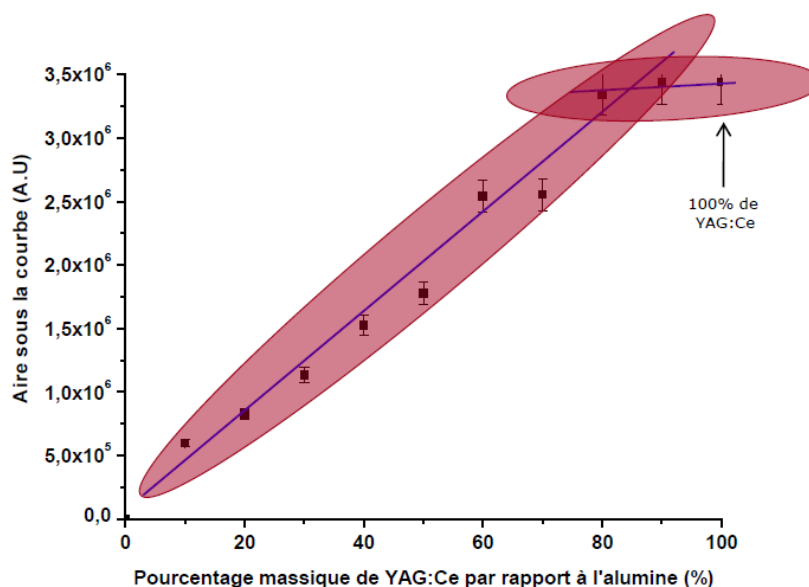


Figure 120 : Luminescence observée en fonction du pourcentage massique de YAG:Ce(1%) par rapport à l'alumine

Il a été montré qu'une économie en luminophores d'environ 20% est possible et ce sans modifier les propriétés d'émission de lumière du luminophore.

ANNEXE B : Démonstrateurs du projet « Luminosurf »

Des revêtements ont été réalisés par le CEA à partir des poudres synthétisées par notre laboratoire, puis intégrés dans les démonstrateurs du projet « *Luminosurf* » :

- Démonstrateur D1 : Projecteur – Eclairage en lumière blanche pour l’habitat,
- Démonstrateur D2 : Surface plane – Eclairage d’ambiance ou signalétique.

En raison des quantités de poudre fournies par les différents partenaires, seule une poudre YAG :Ce préparée chez Baïkowski a été utilisée pour le démonstrateur D2.

Le démonstrateur D1 est basé sur le principe d’un projecteur, le « Luxspace » (Figure 121), développé par la société Philips. La particularité des composants luminophores, décrits ci-après, est que, dans leur mode de mise en œuvre, ils peuvent être complètement dissociés de la source LED servant à les exciter. En effet, le CEA a développé des revêtements composites polymère/luminophores (polymère = polyacrylique PA ou polyuréthane PU) sous forme de disque de 50 mm de diamètre et 4 mm d’épaisseur déposés sur des substrats (verre ou polycarbonate PC) qui peuvent être incorporés dans le dispositif Philips.

D1 consiste ainsi à utiliser l’intégralité d’un Luxspace et de remplacer le disque original avec son dépôt de luminophores de l’élément actif commercial par le disque élaboré dans le cadre de « *Luminosurf* » (élément à tester). Une vue éclatée d’un Luxspace est présentée à la Figure 121^[186].

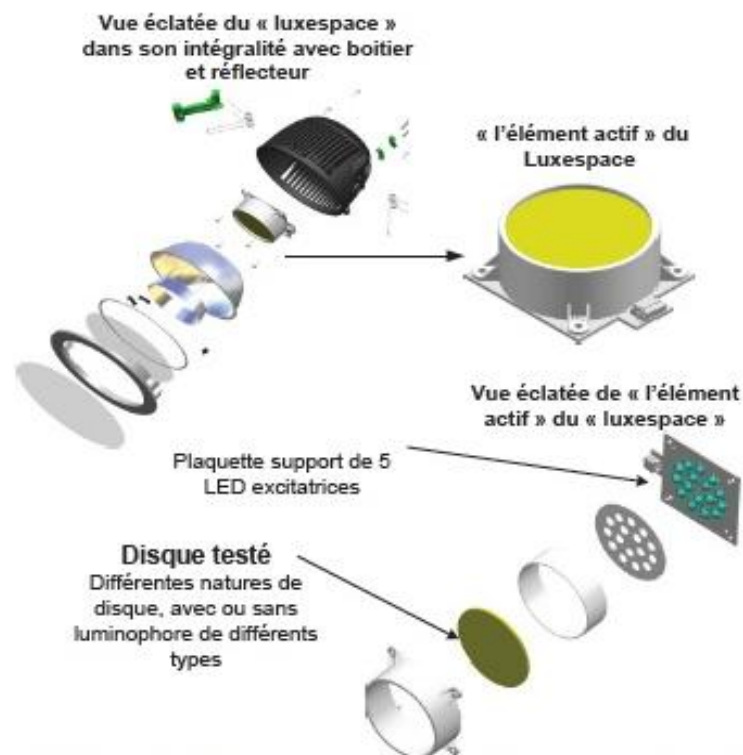


Figure 121 : Vue éclatée d’un Luxspace Philips et emplacement de l’élément à tester

Les Luxspaces, avec les éléments à tester, ont ensuite été installés en situation dans un faux plafond d'une pièce d'essai du partenaire CSTB. Une photo de cette pièce est montrée à la Figure 122. Chaque Luxspace est raccordé au réseau électrique 220 V via un driver spécifique^[186].



Figure 122 : Installation des luminaires Luxspaces équipés des différents disques de luminophores à tester

Le CSTB a ensuite suivi les caractéristiques photométriques des Luxspaces ainsi configurés en fonction du temps (durant 6000h) d'éclairage en régime d'allumage continu. Ces mesures ont permis de conclure que les luminophores inorganiques testés répondent au besoin de tenue dans le temps mais n'apportent aucune amélioration, par rapport à la configuration existante utilisés par Philips dans son luminaire Luxspace^[186].

Le démonstrateur D2 est un prototype basé sur un concept d'éclairage de plus grande dimension que le D1. L'application visée dans ce cas est le domaine des panneaux signalétiques lumineux. Le schéma de principe du D2 est présenté à la Figure 123^[187].

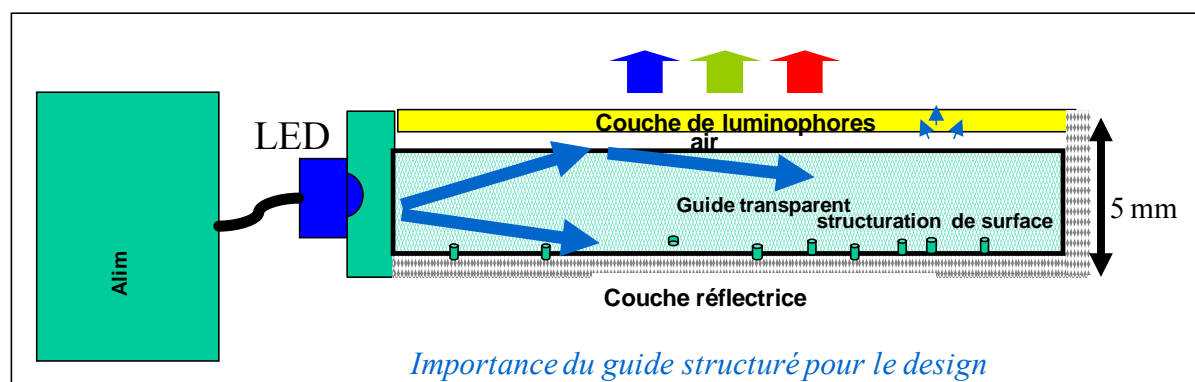


Figure 123 : Schéma de principe du démonstrateur D2

Dans ce système de lumière innovant, les LEDs bleues sont disposées sur la tranche (de façon tangentielle à la couche de luminophores) et le guide d'onde structuré en PMMA (avec impression numérique) est essentiel pour permettre une émission homogène de lumière. Ce démonstrateur a dans un premier temps été élaboré suivant une taille 300 x 300 mm environ. La Figure 124 présente deux photos de ce D1 sans (Figure 124a) et avec la couche de luminophores (Figure 124b)^[186-187].

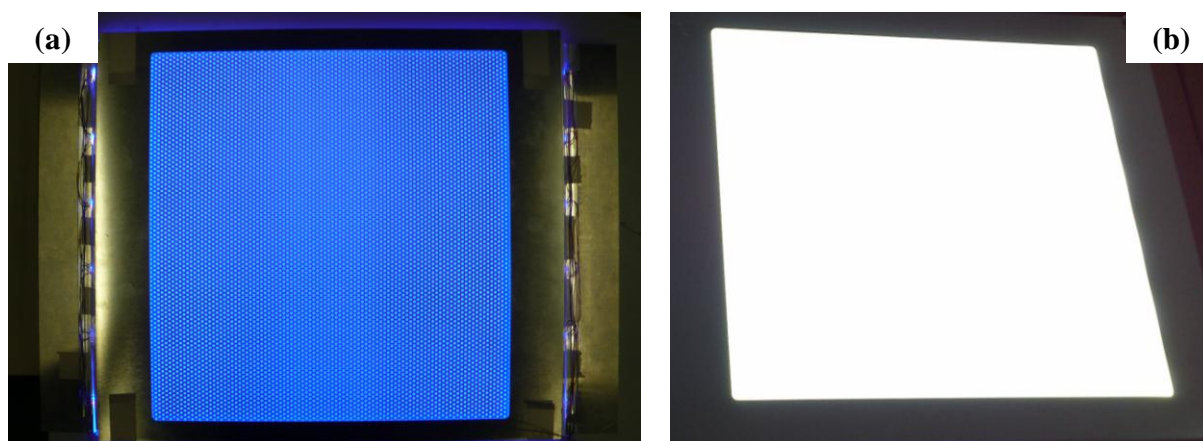


Figure 124 : Photos du démonstrateur D2 (a) sans et (b) avec la couche de luminophores

Ensuite un démonstrateur D2 XXL de dimension 1000x500x30 mm a été produit. Dans ce cas, 48 LEDs (Rebel Royal Blue) disposées dans les deux longueurs, toujours de façon tangentielle, servent à exciter la couche de luminophores. Cette couche, déposée sur du polycarbonate PC, a été réalisée par le partenaire Visio-Technic par une technique de spray mélangeant les luminophores à un vernis. Le démonstrateur XXL, dont une photo est montrée à la Figure 125, présente un réglage possible de l'intensité, un rendement de 50 lm.W^{-1} et une température de couleur de 7500 K ^[186].



Figure 125 : Photo du démonstrateur D2 XXL

ANNEXE C : Elaboration des nanocomposites

PVP/BAM :Eu

Les solutions dans l'isopropanol de PVP et de nanocomposite PVP/BAM :Eu sont déposées au moyen d'un banc d'enduction Erichsen Coatmaster 809 MC (Figure 126) sur une feuille de Téflon afin d'obtenir des films libres d'épaisseur contrôlées.



Figure 126 : Banc d'enduction Erichsen Coatmaster 809 MC

Les paramètres utilisés sont : 250 μm pour la hauteur du couteau (soit l'épaisseur du dépôt liquide), 20 mm.s^{-1} pour la vitesse de dépôt et 40°C pour le chauffage de la plaque du banc d'enduction. Le film est ensuite laissé une vingtaine de minutes sur le banc à une température de 40°C, permettant ainsi l'évaporation du solvant, puis à l'air libre (à l'abri de la lumière) pendant plusieurs jours pour éliminer totalement les traces d'isopropanol résiduel (vérification grâce aux spectres IR).

ANNEXE D : Dispositif de vieillissement photochimique

Les irradiations en présence d'oxygène à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm des films de PVP et nanocomposites PVP/BAM :Eu ont été effectuées dans une enceinte de photovieillissement artificiel accéléré SEPAP 12-24 de marque ATLAS. Cette enceinte se compose d'une chambre parallélépipédique au centre de laquelle se trouve un carrousel porte-échantillons tournant à la vitesse de $4 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$. Chaque angle de la chambre est équipé d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (Novalamp RVC 400W) dont l'enveloppe est en verre borosilicaté permettant de filtrer les longueurs d'onde inférieures à 300 nm (Figure 127a). Le spectre émis par les lampes est un spectre de raies, présenté à la Figure 127b. La distance de l'axe de la lampe aux échantillons est de 20 cm. La température des échantillons est fixée à 60°C et contrôlée par l'intermédiaire d'une sonde platine en contact avec un film de polyéthylène situé sur la tourelle.

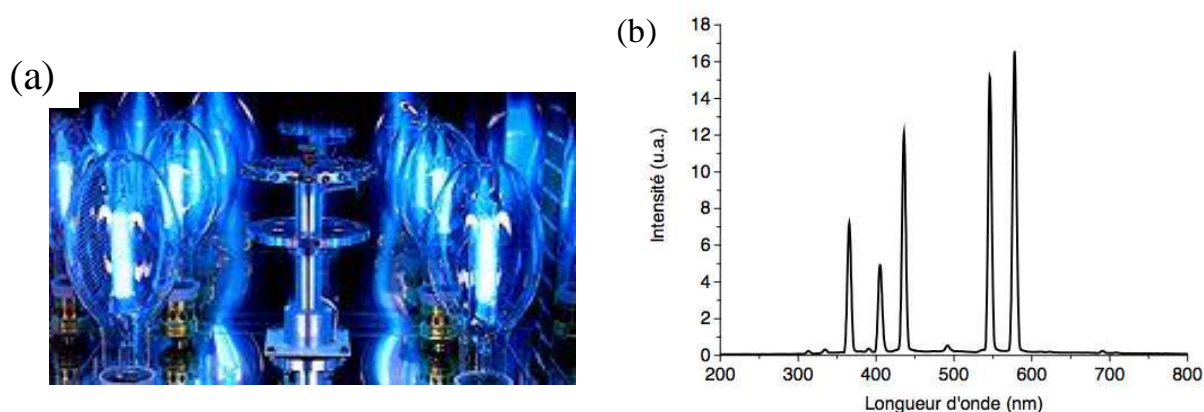


Figure 127 : Chambre d'irradiation d'une enceinte SEPAP 12-24 (a) et spectre émis par les lampes Novalamp RVC 400W

ANNEXE E : Techniques expérimentales de caractérisation

I- Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes X des poudres et des composites ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre X-Pert Pro de chez Philips fonctionnant en configuration Bragg-Brentano (Figure 128a). La longueur d'onde utilisée correspond à la radiation K_α du cuivre située à 1,5406 Å.

La configuration Bragg-Brentano utilisée est un montage dit en « θ - θ » : l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage (Figure 128b).

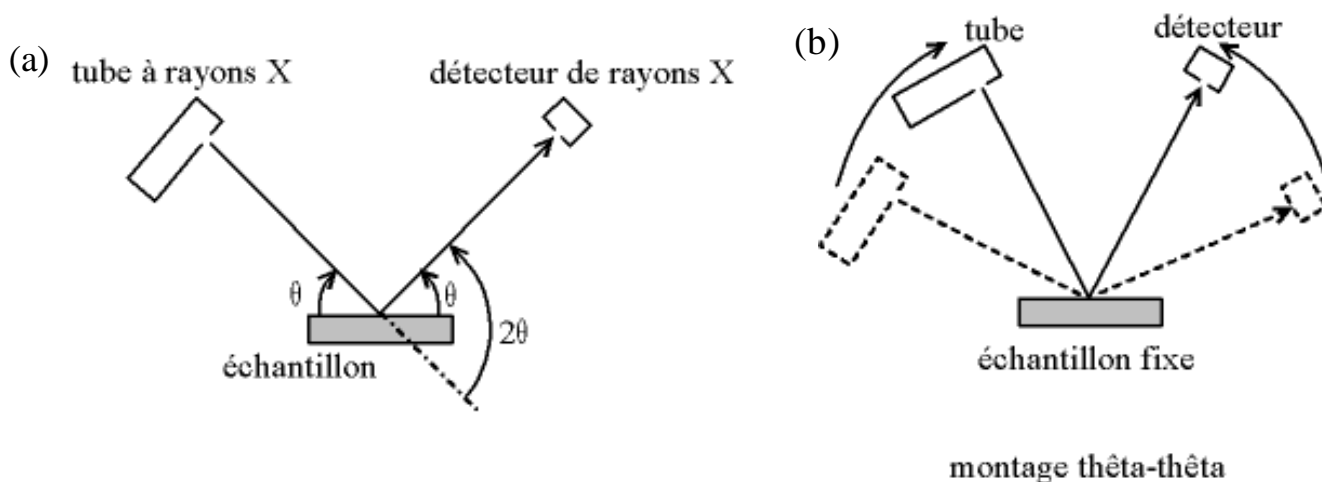


Figure 128 : (a) Configuration Bragg-Brentano et (b) montage en « θ - θ »

Les mesures ont été réalisées sur un domaine angulaire de 10° à 100° en 2θ par pas de $0,0334^\circ$ avec un temps de comptage de 1,33 secondes.

II- Spectroscopie Infra-rouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître les fonctions chimiques présentes au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations

donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source.

La nécessité de réaliser de telles analyses sur des films, matériaux polymères notamment, a permis le développement de nouveaux types de montage tels que le montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR). Cette technique présente l'avantage de ne pas être destructrice, contrairement à l'IR classique nécessitant souvent la réalisation de pastilles KBr. Elle requiert l'utilisation d'un cristal à travers lequel le faisceau IR passe pour atteindre l'échantillon.

➤ Spectroscopie IRTF en mode ATR pour l'analyse des poudres

Le spectromètre utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 5700. Pour les spectres IR enregistrés dans le domaine spectral $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, la résolution spectrale est fixée à 4 cm^{-1} pour 64 accumulations et pour ceux réalisés entre 900 et 1800 cm^{-1} la résolution spectrale est fixée à 4 cm^{-1} pour 128 accumulations.

➤ Spectroscopie IRTF en transmission pour l'analyse des composites

La spectroscopie infrarouge est la méthode d'analyse privilégiée pour l'analyse du vieillissement des polymères permettant le suivi de l'oxydation des matériaux et le dosage quantitatif des fonctions chimiques associées aux produits d'oxydation.

Les spectres en transmission de films de polymère sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet 760-FTIR dont le banc optique est purgé à l'air sec. La résolution est fixée à 4 cm^{-1} pour 32 accumulations.

III- Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-visible des films ont été enregistrés entre 200 et 800 nm au moyen d'un spectromètre Shimadzu UV 2101 PC équipé d'une sphère d'intégration. En effet, les films de polymères donnant généralement lieu à une transmission diffuse importante, il faut utiliser une sphère d'intégration pour pouvoir mesurer la transmission diffuse et pas simplement la transmission régulière.

III- Analyse thermogravimétrique

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse lorsque les échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur la mesure de la masse de l'échantillon en fonction de ces conditions extérieures.

La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de 3 variables : la masse m , le temps t et la température θ . Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps. Dans le cas le plus simple, on étudie les transformations d'un composé donné en fonction de la température.

Dans notre cas, on suit l'évolution de la masse de l'échantillon au cours d'une montée en température linéaire. Les manipulations ont été effectuées sur un appareil SETARAM Setsys Evolution 1750 sous air de la température ambiante à 1400°C à une vitesse de 5°C.min⁻¹.

IV- Techniques de microscopie

➤ Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est proche dans son principe de la microscopie optique. Cependant la longueur d'onde associée au faisceau d'électrons étant beaucoup plus faible que celle d'un faisceau de lumière, la résolution en microscopie électronique s'en trouve nettement améliorée. Il existe néanmoins des contraintes liées à l'utilisation des électrons : la présence d'un vide poussé dans la colonne du microscope est indispensable, ainsi que l'utilisation d'échantillons ultra-minces (épaisseur de l'ordre de 100 nm) afin d'être le plus possible transparent aux électrons.

Un faisceau d'électrons est focalisé sur la préparation à observer par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques. Les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon sont résumées Figure 129.

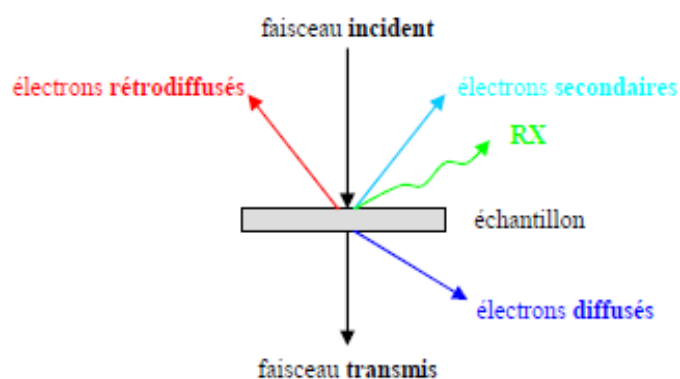


Figure 129 : Schéma des interactions faisceau d'électrons-matière

Les rayons X sont utilisés en microanalyse, les électrons secondaires et rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le cas de la microscopie électronique à transmission, seuls les électrons traversant la préparation sont analysés. On distingue à la sortie de l'échantillon trois types d'électrons :

- les électrons transmis n'ayant pas interagi avec l'échantillon ;
- les électrons diffusés élastiquement (sans perte d'énergie) résultant de l'interaction des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon. Dans le cas où ce dernier est cristallin, les électrons sont diffractés par les plans réticulaires selon la loi de Bragg ;
- les électrons diffusés inélastiquement (avec perte d'énergie) provenant de l'interaction des électrons incidents avec les cortèges électroniques des atomes de l'échantillon.

La distinction entre les électrons transmis et les électrons diffusés permet de créer le contraste des images en MET. Il est à noter que la diffusion inélastique des électrons est essentiellement concentrée autour de la direction incidente, alors que la diffusion élastique est beaucoup plus étalée.

Les clichés MET ont été réalisés par le Centre d'Imagerie Cellulaire Santé (CICS) localisé à la Faculté de Médecine de Clermont-Ferrand. Les observations se font à l'aide d'un microscope électronique en transmission Hitachi H-7650 travaillant à 80 kV, équipé d'une caméra latérale AMT HR 1Kx1K.

En ce qui concerne les échantillons basés sur la matrice YAG (sous forme de poudres ou de suspensions), ils ont été déposés sur une grille de carbone après avoir été dispersés dans de l'éthanol absolu ou de l'eau distillée.

Dans le cas de l'échantillon de BAM :Eu, la poudre a été enrobée dans une résine puis des coupes ultrafines ont ensuite été réalisées (au moyen d'un ultramicrotome).

➤ Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon.

Le principe du MEB est de bombarder la surface de l'échantillon à observer par un faisceau d'électrons produit en appliquant une haute tension à un filament chaud de tungstène, et en accélérant les électrons émis par un champ électrique élevé (10-50 kV). L'utilisation du faisceau d'électrons nécessite que l'échantillon soit placé dans une chambre à vide pour l'observation. Les images des électrons qui sont réfléchis et ceux qui sont arrachés à la surface de l'échantillon sont ensuite numérisés lors du balayage.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés au pôle technologique CASIMIR d'Aubière sur un microscope ZEISS SUPRA 55VP FEG (source à effet de champ type Shottky) à pression variable avec détecteurs SE, In lens, VPSE, et 4QBSD.

L'ensemble des échantillons sont déposés sur la surface d'un film adhésif de carbone puis observés sous vide en mode HV (High Vacuum) avec une HT de 3 kV. Au préalable, les échantillons sont également métallisés à l'or afin de rendre leur surface conductrice.

➤ Microscopie confocale

C'est une technique moderne de microscopie de fluorescence qui repose sur deux principes décrits par M. Minsky en 1957 :

- Une source ponctuelle d'éclairage est indispensable et le point source est focalisé par une lentille au niveau de l'échantillon ;
- La lumière émise par l'échantillon est à son tour focalisé à la surface d'un détecteur.

Aussi le point source, l'échantillon et le point détecteur sont en position confocale c'est-à-dire qu'ils ont le même foyer optique.

Alors qu'en microscopie conventionnelle (champ large), l'image est flouée par la lumière provenant des plans situés au dessus et en dessous du plan focal, en microscopie confocale, le diaphragme confocal situé devant le détecteur ne laisse passer que le rayonnement issu du plan focal : l'image obtenu est une coupe optique provenant de l'intérieur de l'échantillon.

La lumière d'excitation étant une source ponctuelle, l'obtention d'une image d'un plan focal en x et en y est réalisée par un système de balayage spatial de l'échantillon au moyen d'un système de miroirs. Une exploration spatiale de l'échantillon est ainsi possible en le déplaçant selon l'axe z (axe du microscope). Une analyse tridimensionnelle des échantillons est ainsi réalisée.

L'étude par microscopie confocale a été réalisée au centre d'Imagerie Confocale de Clermont-Ferrand (ICCF) localisé à la Faculté de Médecine au sein du Laboratoire GReD. Un microscope Zeiss LSM 510 a été utilisé et la source choisie est un laser à diode (405 nm).

V- Diffusion Dynamique de la lumière et Zétamétrie

➤ Diffusion Dynamique de la lumière

Cette technique mesure le mouvement Brownien des particules et le relie à la taille. Ce mouvement est aussi fonction de la charge de surface (double couche ionique).

L'appareil mesure donc une fluctuation d'intensité dispersée par les particules. Le résultat exprimé est le diamètre hydrodynamique $d(H)$. En milieu aqueux, la concentration de sel influe sur l'épaisseur de la double couche ionique, donc sur le diamètre hydrodynamique $d(H)$ puisque qu'un sel comprime la double couche. Exactement, on mesure le diamètre de la couche diffuse.

L'appareil mesure le coefficient de diffusion translationnel D à partir de la vitesse des particules et remonte au diamètre à partir de la loi de Stokes-Einstein :

$$d(H) = kT/3\pi\eta D$$

où T est la température absolue, η est la viscosité dynamique du solvant (cP) et k la constante de Boltzmann.

Dans le cas où les particules ne sont pas sphériques, le diamètre mesuré est celui d'une sphère ayant le même coefficient de diffusion.

➤ Zétamétrie

Le potentiel zêta ζ est le potentiel associé à la double couche ionique existant entre une particule chargée et la solution dans laquelle elle se trouve (cf. théorie de DVLO : Derjaguin, Verway, Landau et Overbeek). Un schéma de cette double couche est présenté sur la Figure 130.

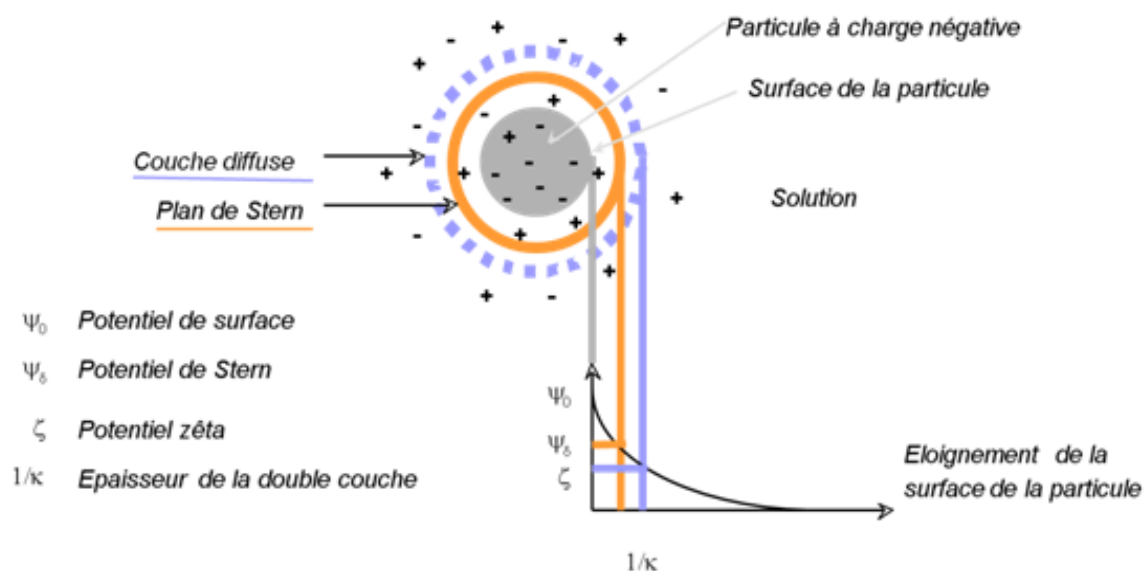


Figure 130 : Double couche électronique entourant une particule en solution

Le potentiel ζ peut être affecté par un changement de pH, la conductivité et l'ajout d'un additif (surfactant, polymère,...). La mesure de ζ en fonction d'un ou plusieurs de ces éléments permet d'optimiser le processus de formulation.

Par exemple, l'augmentation du pH va neutraliser les charges pour atteindre le point isoélectrique qui est la zone la plus instable du système. Au point isoélectrique, le potentiel ζ est nul.

La technique utilisée pour la détermination du potentiel ζ est l'électrophorèse. Si on applique un champ électrique entre deux électrodes dans une cellule fermée contenant l'échantillon à analyser, les particules chargées sont attirées par l'électrode de charge opposée.

On a l'équation : $\mu = V/E$ où V est la vitesse en $\mu\text{m.s}^{-1}$, E le champ électrique en volts.cm^{-1} et μ la mobilité électrophorétique en $\mu\text{m.cm.V}^{-1}.\text{sec}^{-1}$.

Le potentiel ζ est relié directement à la mobilité électrophorétique par la loi de Henry :

$$\zeta = 3\mu\eta / (2\varepsilon f(\kappa a))$$

Avec ε la constante diélectrique, ζ le potentiel zêta, η la viscosité, $f(\kappa a)$ la fonction de Henry, κ le paramètre de Debye, a le rayon de la particule et μ la mobilité électrophorétique.

Dans notre cas, nous considérerons l'approximation de Smoluchowski pour la fonction de Henry, c'est-à-dire $f(\kappa a) = 1,5$.

➤ Mesures

Le diamètre hydrodynamique et le potentiel ζ des nanoparticules de YAG ont été étudiés au moyen d'un même appareil Zetasizer Nano ZS de chez Malvern, à température ambiante au moyen de cellules spécialisées. Les titrations réalisées en fonction du pH sont réalisées grâce à un titrateur Multi Purpose Titrator MPT2 couplé à l'appareil Zetasizer.

Pour l'étude des suspensions en sortie de synthèse glycothermale, une goutte de suspension est diluée dans de l'eau de distillée afin de réaliser la mesure.

Pour les titrations en fonction du pH des différentes poudres de YAG : Ce traitées thermiquement, la poudre est dispersée dans de l'eau distillée à une concentration de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ et le pH est ajusté à 2 au moyen d'une solution de HCl concentré. Une certaine conductimétrie étant nécessaire pour la réalisation de mesures fiables, un électrolyte est ajouté à la solution : solution de NaCl de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Avant de commencer la titration, la solution est sonifiée au moyen d'une sonde à ultrasons pendant 10 minutes (Sonics Vibra-cell 130W, amplitude 50%). La titration est réalisée d'un pH acide à basique, ajustée au moyen d'ajout automatique de solution de NaOH (1 ; 0,5 et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

L'ensemble des solutions utilisées (à titrer, titrantes, électrolyte,...) seront toutes au préalable filtrées (afin de minimiser les impuretés types poussière présentes au sein des solutions).

La transformation des résultats obtenus en nombre, au moyen du logiciel du Zetasizer, utilise des formules mathématiques utilisant l'indice de réfraction et d'absorption du matériau : l'indice de réfraction du YAG est fixé à 1,82 et son absorption à 0,30.

VI- Aimantation

Les mesures ont été réalisées au CEA, Centre de Saclay, Service de Physique de l'Etat Condensé en collaboration avec Pierre Bonville.

Pour évaluer les fractions relatives d'euporium divalent et trivalent dans les échantillons de BAM :Eu, des mesures d'aimantation ont été réalisées dans un magnétomètre VSM (Vibrating Sample Magnetometer), à $T=3.5\text{K}$ jusqu'à un champ $H=14\text{T}$. C'est une technique standard en magnétométrie qui utilise la loi de Lenz, à savoir que l'échantillon magnétique vibrant au centre des bobines détectrices engendre une différence de potentiel aux bornes de ces bobines, qui est proportionnelle à l'aimantation.

Il y a en principe 3 contributions à l'aimantation M dans les échantillons de BAM :Eu :

- i) Celle de la matrice BAM, avec une susceptibilité diamagnétique $\chi_{\text{BAM}} < 0$, inconnue a priori : $M_{\text{BAM}}(H) = \chi_{\text{BAM}} H$;
- ii) Celle de l'euporium trivalent, qui est paramagnétique de type Van-Vleck, avec une susceptibilité estimée à : $\chi_{3+} = 1.158 \times 10^{-2} \mu_B / T^{[188]}$; donc $M_{3+}(H) = \chi_{3+} H$;
- iii) Celle de l'euporium divalent, qui est paramagnétique avec un spin $S=7/2$ et dont l'aimantation obéit à une loi de Brillouin simple : $M_{2+}(H) = m_0 B_{7/2}(x)$, où $m_0 = 7\mu_B$ et $x=2\mu_B H/k_B T$.

Si on connaît la fraction massique fm d'euporium dans le composé, et si l'on appelle p la fraction d' Eu^{2+} , l'aimantation totale dans un échantillon de masse m vaut (avec $MA=152\text{g.mol}^{-1}$ la masse molaire de Eu et N_A le nombre d'Avogadro):

$$M(H,T) = fm \frac{m}{MA} N_A \mu_B \left[p m_0 B_{\frac{7}{2}}(x) + (1-p)\chi_{3+}H \right] + \chi_{\text{BAM}} H m$$

avec χ_{BAM} la susceptibilité massique de la matrice. Si on connaît fm , il faut connaître ou estimer χ_{BAM} pour mesurer la fraction d'euporium divalent p à partir de la courbe d'aimantation de l'échantillon à une température donnée. χ_{BAM} est estimé expérimentalement à $-2 \times 10^{-5} \text{ emu.T}^{-1}.\text{mg}^{-1}$.

Pour mieux visualiser la fraction d'euporium divalent sur les courbes, on peut tracer l'aimantation réduite $M_{\text{red}}(H) = \left[p m_0 B_{\frac{7}{2}}(x) + (1-p)\chi_{3+}H \right] / m_0$, tirée de la mesure de $M(H,T)$ et de l'estimation de χ_{BAM} . La valeur à saturation de $M_{\text{red}}(H)$ est proche de p , puisque $B_{\frac{7}{2}}(x)$ sature vers 1 et le terme $(1-p)\chi_{3+}H$ est petit.

Dans les échantillons de BAM :Eu étudiés, la fraction massique fm d'euporium vaut 2,156%.

VII- Spectroscopie Mössbauer

Les mesures ont été réalisées au CEA, Centre de Saclay, Service de Physique de l'Etat Condensé en collaboration avec Pierre Bonville.

La spectroscopie Mössbauer est une méthode^[189] permettant de déterminer le degré d'oxydation et l'environnement d'éléments chimiques.

L'effet Mössbauer, découvert en 1958 par R. Mössbauer, est la possibilité d'émission puis absorption sans recul d'un photon gamma γ par des noyaux de même nature dans un réseau cristallin. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que dans un solide constitué d'atomes liés, le noyau résonnant est bloqué dans le réseau ; son énergie de recul est alors transmise au cristal tout entier. Comme la masse du cristal est plus grande que la masse du noyau (dans un rapport de l'ordre du nombre d'Avogadro), la vitesse de recul du noyau est négligeable. Il y a alors une probabilité non nulle pour qu'un noyau émette ou absorbe un photon sans recul.

Cette technique est principalement connue pour l'étude du fer mais est potentiellement applicable à toute espèce chimique présentant un spin nucléaire non nul, comme dans notre cas pour l'euporium.

L'appareillage Mössbauer utilisé est un spectromètre de type électromagnétique fonctionnant à accélération constante. La source de rayons gamma pour l'isotope ^{151}Eu est du SmF_3 .

La transition nucléaire pour ^{151}Eu s'effectue entre le niveau fondamental, de spin $I_f=5/2$, et le premier niveau excité de spin $I_e=7/2$, situé à une énergie 21,6 keV du fondamental.

Les spectres obtenus dans le cas des échantillons de BAM :Eu correspondent à la superposition d'une raie unique fine due à Eu^{3+} , où l'interaction hyperfine magnétique est absente, et d'une raie large, non-résolue, due à Eu^{2+} , paramagnétique où l'interaction hyperfine magnétique est importante. Ceci suffit pour décrire les spectres obtenus, d'autant plus que les valeurs des déplacements isomériques pour les deux valences de l'euporium sont très différentes^[189].

ANNEXE F : Appareillages utilisés pour les mesures de luminescence

I- Dispositif expérimental avec laser YAG à colorants pour la mesure de déclin

Il s'agit d'enregistrer la courbe donnant la variation de l'intensité de fluorescence en fonction du temps en utilisant le laser à colorant pompé par un laser YAG:Nd³⁺ à impulsions comme source d'excitation. Le colorant utilisé dans notre cas est de la Rhodamine 590.

Le signal fourni par le photomultiplicateur est transmis à un oscilloscope numérique, LECROY de type 9310 A, qui permet de mesurer des déclins sur une gamme de temps allant de 0,1 μ s à 1 s. Cet appareil offre également la possibilité de réaliser une acquisition sur un grand nombre de pulsation laser, la moyenne calculée permettant d'améliorer le rapport signal sur bruit.

II- Dispositif expérimental avec la lampe à Xénon

La source excitatrice est une lampe xénon de 400W dont on sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur TRIAX 180 Jobin-Yvon équipé de deux réseaux 600 tr.mm⁻¹ et 1800 tr.mm⁻¹. La fluorescence émise par l'échantillon est focalisée sur un faisceau de fibres optiques relié à un monochromateur TRIAX 550 Jobin-Yvon équipé de trois réseaux (150 tr.mm⁻¹, 1200 tr.mm⁻¹ et 2400 tr.mm⁻¹) et d'une caméra CCD SYMPHONY 1024 \times 256 pixels refroidie à l'azote liquide. L'ensemble du dispositif est donc adapté pour l'excitation entre 200 et 800 nm et pour la détection en émission entre 250 et 1000 nm. La résolution spectrale en excitation est de l'ordre de 0,1 nm et elle est de 0,01 nm en émission.

III- Dispositif avec sphère d'intégration

Le dispositif utilisé est commercialisé par Hamamatsu sous la référence C9920-02G. Il permet l'enregistrement de différentes propriétés optiques :

- ✓ Rendement quantique (rapport entre photons émis et absorbés),
- ✓ Coordonnées trichromatiques,
- ✓ Spectre d'émission,
- ✓ Spectre d'excitation en rendement quantique de fluorescence,...

L'appareil est équipé d'une source d'excitation monochromatisée Xénon (150 W, 250-950 nm, avec une résolution de bande spectrale < 5 nm), d'une sphère d'intégration (Spectralon Coating, Ø = 3.3

inch) et d'un analyseur multicanaux photonique permettant des mesures sur la plage 200-950 nm avec une résolution < 2 nm.

La Figure 131 présente le schéma du montage utilisé.

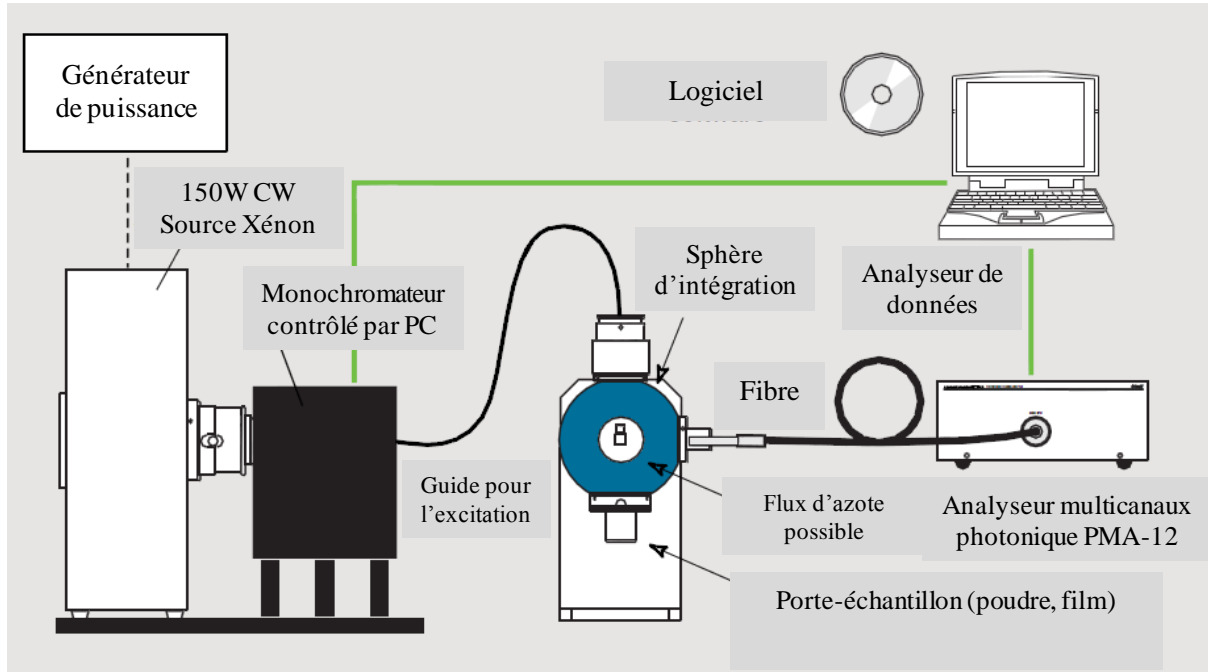


Figure 131 : Schéma du montage utilisé pour les mesures réalisées avec le dispositif C9920-02G de chez Hamamatsu

En ce qui concerne la détermination du rendement quantique (Φ), les intensités, relatives à la source d'excitation et à l'émission de l'échantillon, sont corrigées de la contribution du porte-échantillon de référence. Le rendement quantique est ainsi calculé au moyen des intensités corrigées selon les formules suivantes :

$$I_R^{T-Corr}(\lambda) = \frac{I^R(\lambda)}{T(\lambda)} \qquad I_S^{T-Corr}(\lambda) = \frac{I^S(\lambda)}{T(\lambda)}$$

$$\phi_{PL}^{T-Corr} = \frac{PN(Em)}{PN(Abs)} = \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \frac{\lambda}{hc} \{I_S^{T-Corr}(\lambda) - I_R^{T-Corr}(\lambda)\} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\lambda}{hc} \{I_R^{T-Corr}(\lambda) - I_S^{T-Corr}(\lambda)\} d\lambda}$$

avec :

ϕ_{PL}^{T-Corr} le rendement quantique corrigé du spectre de transmission du porte échantillon,

$PN(Em)$ le nombre de photons émis par l'échantillon,

$PN(Abs)$ le nombre de photons absorbés par l'échantillon,

λ la longueur d'onde,

h la constante de Planck,

c la célérité de la lumière,

$T(\lambda)$ la transmission du porte échantillon à λ ,

$I^R(\lambda)$ l'intensité de la référence (source d'excitation) à λ ,

$I^S(\lambda)$ l'intensité de l'échantillon (source d'excitation+émission de l'échantillon) à λ ,

$I_R^{T-Corr}(\lambda)$ intensité corrigée par $T(\lambda)$ pour la référence à λ ,

$I_S^{T-Corr}(\lambda)$ intensité corrigée par $T(\lambda)$ pour l'échantillon à λ ,

$\lambda_1 \sim \lambda_2$ domaine de longueur d'onde de la source d'excitation,

$\lambda_3 \sim \lambda_4$ domaine de longueur d'onde de l'émission considérée de l'échantillon.

IV- Dispositifs permettant l'étude VUV

➤ Dispositif du LPCML pour les spectres d'excitation^[54]

Les spectres d'excitation ont été réalisés au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML – UMR 5620) de l'Université Claude Bernard (Lyon I).

Le dispositif expérimental peut être divisé en trois parties : l'enceinte expérimentale, la source d'excitation et la chaîne d'acquisition. Une photo du dispositif est présentée sur la Figure 132.

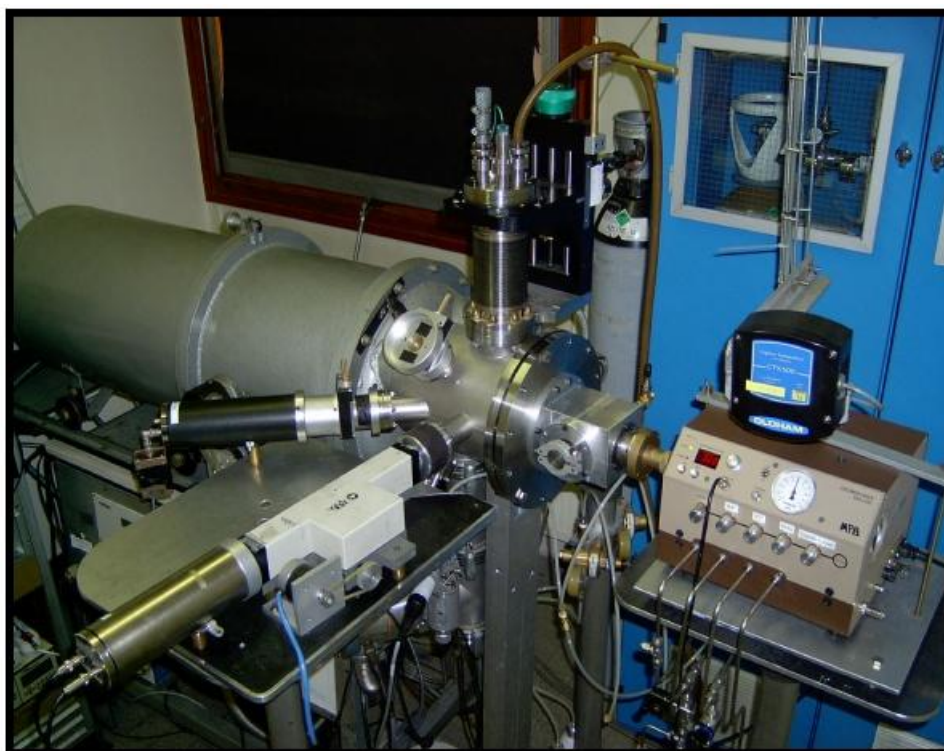


Figure 132 : Dispositif expérimental VUV du LPCML pour les spectres d'excitation

La source d'excitation est une lampe deutérium munie d'une fenêtre MgF_2 . Couplée à un monochromateur sous vide, elle permet de balayer une gamme d'excitation de 120 à 240 nm. La résolution est de l'ordre de l'angström (focal de un mètre, réseau de 1200 traits. mm^{-1} blasé à 800Å).

Le porte-échantillon permet de positionner 5 échantillons en même temps. Les poudres sont déposées (mélange éthanol/luminophore) dans des cavités cylindriques (1 cm de diamètre et 0,4 mm de profondeur). Le porte-échantillon est ensuite placé sur une tour, à la verticale de l'enceinte, permettant d'aligner les luminophores sur les faisceaux d'excitation (déplacements millimétriques selon z).

Un photomultiplicateur (PM) Solar Blind est placé directement dans l'enceinte, il assure la mesure directe de l'intensité d'excitation de la lampe deutérium couplée au monochromateur sous vide (une partie du faisceau de la lampe est prélevée et envoyé sur le PM). Un autre PM EMI 9789 est placé à l'extérieur de l'enceinte et permet d'enregistrer les spectres d'excitation des échantillons.

Un filtre interférentiel centré sur 450 nm est utilisé.

L'électronique de mesure est une chaîne d'acquisition en comptage. Elle est composée d'un amplificateur/discriminant Ortec 9304 et d'un compteur Ortec 974. En sortie du PM, chaque photon détecté engendre une impulsion électrique. Ces impulsions sont envoyées sur l'amplificateur pour séparer le signal du bruit de mesure. L'intensité mesurée est donnée par le nombre d'impulsions comptées. Le compteur Ortec possède deux voies de comptage et permet d'enregistrer deux mesures simultanément : la sortie PM Solar Blind et celle du signal de fluorescence.

Un schéma de l'enceinte expérimentale est présenté sur la Figure 133.

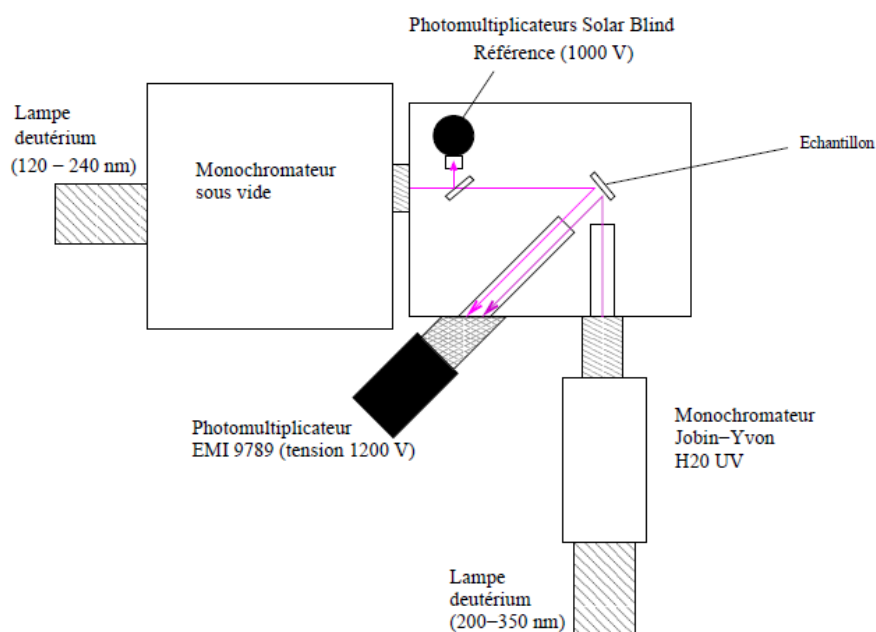


Figure 133 : Schéma de l'enceinte expérimental VUV du LPCML

Les valeurs du spectre d'excitation sont corrigées de l'intensité d'excitation. La correction tient compte de l'intensité de la lampe (une partie de faisceau de la lampe est prélevée par une lame de MgF_2 et envoyé sur le PM Solar Blind étalonné, référence) et de la transmission de la lame MgF_2 .

➤ Dispositif de l'équipe MI de l'ICCF pour les spectres d'émission

Le système VUV a été fabriqué spécifiquement pour l'équipe MI de l'ICCF dans le cadre d'un financement CPER-Feder (2007-2013). Il consiste en une lampe deutérium D200 VUV monochromatisée permettant des excitations dans le domaine 112-370 nm avec une efficacité telle que reportée sur la Figure 134.

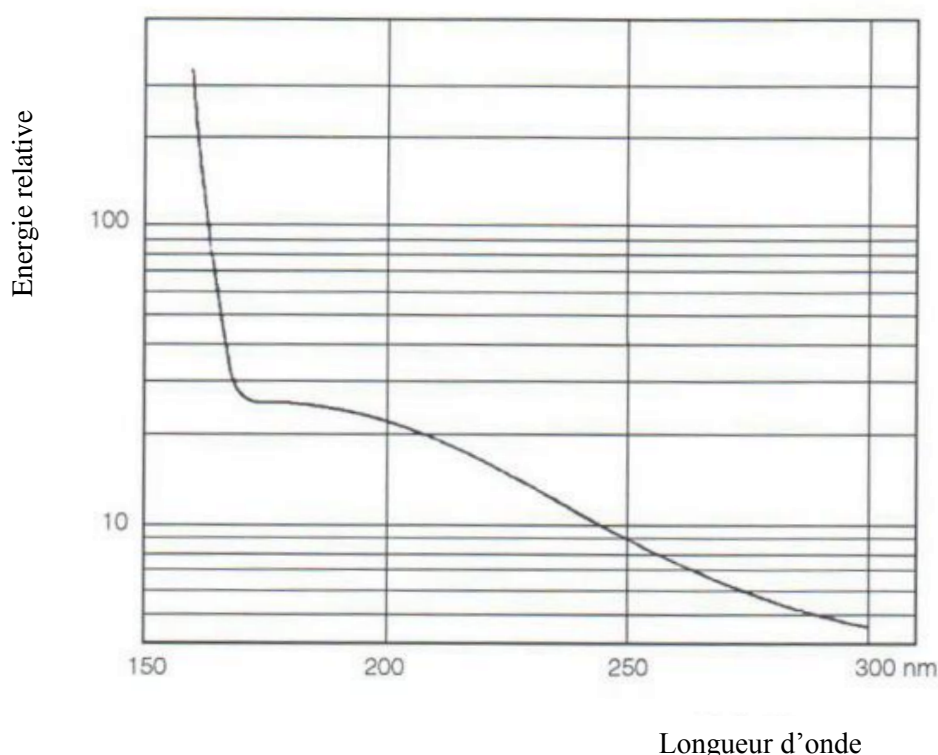


Figure 134 : Efficacité de la lampe deutérium D200 du dispositif VUV de l'équipe MI de l'ICCF

Les excitations sont produites grâce à la lampe deutérium dont la longueur est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur dispersif iHR20 équipé d'un réseau 1200 traits avec une résolution selon les fentes inférieure à 0,1 nm.

Les spectres d'émission sont collectés à l'aide d'un monochromateur JY-iHR 320 équipé de trois réseaux (150, 1200 et 2400 traits) et de deux détecteurs, caméra CCD Synapse refroidie Peltier et d'un PM Hamamatsu 980 à réponse S20 dans le domaine 200-800 nm. Une possibilité d'extension au

domaine 150-200 nm est offerte par un injecteur de "flashage sous azote" en entrée de caméra CCD en plus du balayage de l'enceinte de l'IHR 320.

L'ensemble est piloté par ordinateur. La chambre d'expérimentation permet d'accueillir quatre échantillons. L'ensemble est sous vide secondaire avec une pression inférieure à $4 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Une vue générale du dispositif est présentée sur la Figure 135.

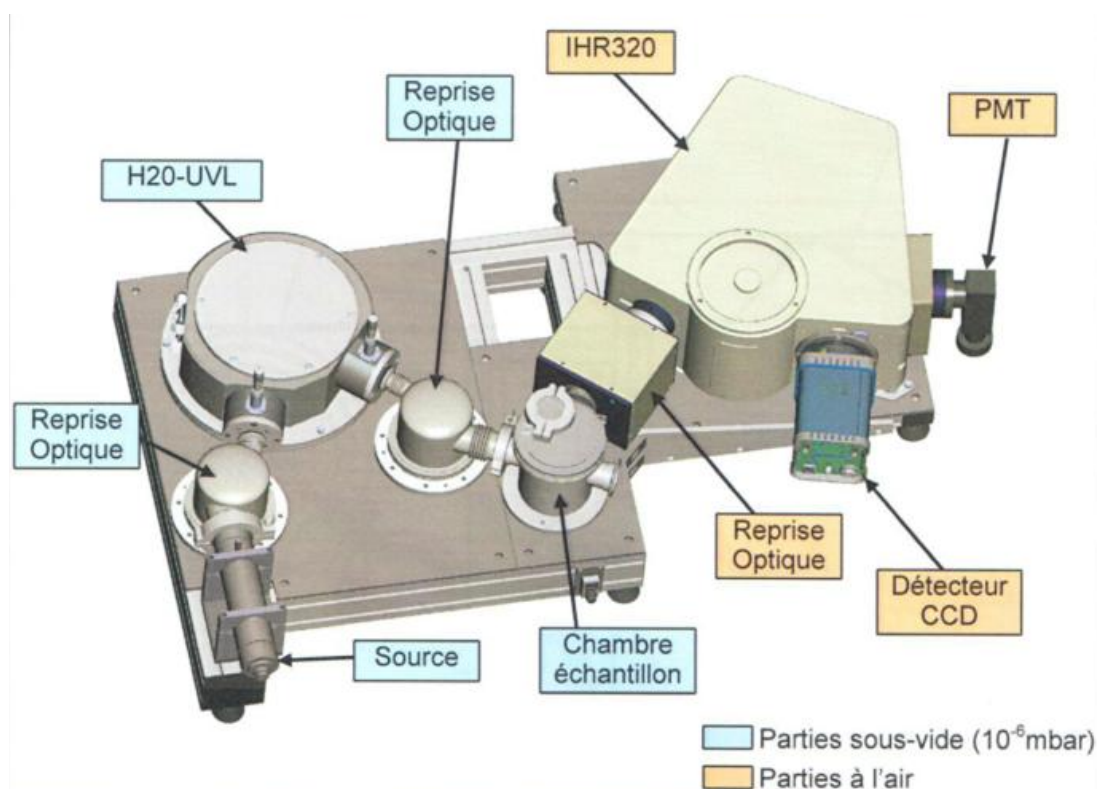


Figure 135 : Vue générale du dispositif VUV de l'équipe MI de l'ICCF

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] http://www.led-fr.net/pdf/article_scientifique_colloque_confere_benjamin_monteil_maitrise_caracteristiques_leds_eclairage_general.pdf, lien vérifié le 18 septembre 2012.
- [2] <http://www.led-fr.net>, lien vérifié le 18 septembre 2012.
- [3] Catalogue "Eclairage Général ", *OSRAM*.
- [4] P. Vandeplanque, L'éclairage - Notions de base - Projets d'installation, Technique et Documentation, **1981**.
- [5] G. Zissis, J. J. Damelinourt, "Sources de lumière du XXI^e siècle", *Cahier Innovation IN26 Technique de l'ingénieur*. **2004**, 1-15.
- [6] M. Fontoynt, "Lighting product evolution and the « Global Lighting System »: Electricity generation / industrial products / demand trends... and governments", *Présentation Forum LED*. **2011**.
- [7] <http://www.arehn.asso.fr/dossiers/ampoules/ampoules.html>, lien vérifié le 18 septembre 2012.
- [8] "Les lampes à décharge et l'environnement", *Communiqué du Syndicat de l'Eclairage*, 3^{ème} édition. **2006**.
- [9] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, "New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays", *Angewandte Chemie International Edition*. **1998**, 37, 3084-3103.
- [10] C. R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol, "Rare earth phosphors: fundamentals and applications", *Journal of Alloys and Compounds*. **1998**, 275-277, 669-676.
- [11] P. Maestro, "Luminophores à base de terres rares pour l'éclairage et l'affichage", *Séminaire au Collège de France, Paris*. **2005**.
- [12] G. Blasse, B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin **1994**.
- [13] <http://ecocitoyens.ademe.fr/mes-achats/bien-acheter/eclairage>, lien vérifié le 18 septembre 2012.
- [14] "Convention sur le retrait de la vente des ampoules à incandescence et la promotion des lampes basse consommation", *Grenelle de l'environnement*. **2008**.
- [15] "Le bilan électrique Français 2010", *Dossier de presse, Réseau de transport d'électricité*. **2011**.
- [16] http://europa.eu/pol/ener/index_fr.htm, lien vérifié le 18 septembre 2012.
- [17] <http://www.pcet-ademe.fr/>, lien vérifié le 18 septembre 2012.
- [18] <http://www.eu-greenlight.org/>, lien vérifié le 18 septembre 2012.
- [19] "Directive 98/11/CE de la commission du 27 janvier 1998 portant modalités d'application de la directive 92/75/CEE du Conseil en ce qui concerne l'indication de la consommation d'énergie des lampes domestiques".
- [20] "The LED Revolution and Key Opportunities for Lighting Companies in the Global Market", *Frost & Sullivan*. **2011**.
- [21] http://ec.europa.eu/energy/lumen/index_fr.htm, lien vérifié le 18 septembre 2012.
- [22] "Stratégie communautaire sur le mercure", *Communication de la commission au conseil et au parlement européen*. **2005**.
- [23] "Les lampes basse consommation (LBC)", *Les avis de l'ADEME*. **2009**.
- [24] "Les lampes fluorescentes compactes (LFC)", *Les avis de l'ADEME*. **2010**.
- [25] G. Zissis, X. D. Logiviere, "Diodes électroluminescentes LED pour l'éclairage - Panorama et tendances", *Cahier Innovation IN18 Technique de l'ingénieur*. **2011**.
- [26] H. J. Round, "A note on carborundum", *Electrical World*. **1907**, 49, 309.
- [27] N. Holonyak, S. F. Bevacqua, "Coherent (visible) light emission from Ga(As_{1-x}P_x) junctions", *Applied Physics Letters*. **1962**, 1, 82-83.
- [28] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, "High-power InGaN/GaN double-heterostructure violet light emitting diodes ", *Applied Physics Letters*. **1993**, 62, 2390.
- [29] S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai, "P-GaN/N-InGaN/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes", *Japanese Journal of Applied Physics*. **1993**, 32, L8-L11
- [30] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes ", *Applied Physics Letters*. **1994**, 64, 1687.

- [31] R. Haitz, F. Kish, J. Tsao, J. Nelson, "The case for a national research program on semiconductor lighting", *presented at the Annual Forum of the Optoelectronics Industry Development Association, Washington DC*. **1999**.
- [32] R. Haitz, J. Y. Tsao, "Solid-state lighting: The case 10 years after and future prospects", *physica status solidi (a)*. **2011**, 208, 17-29.
- [33] "Light Emitting Diodes (LEDs) for General Illumination, An OIDA Technology Roadmap Update". **2002**.
- [34] "The European Lighting Industry's Considerations Regarding the need for an EU Green Paper on Solid State Lighting, Final, version 2.7, Brussels", *Rapport de European Lamp Companies Federation et CELMA*. **2011**.
- [35] "Lighting the way: Perspectives on the global lighting market", *McKinsey & Company*. **2011**.
- [36] J. Hsu, "LED Market Opportunities and Challenges", *IMS Research*. **2010**.
- [37] "LED equipment hits critical mass after Chinese explosion", *iLED, Innovation in Solid State Lighting*. **2011**, 21.
- [38] J. K. Sheu, G. C. Chi, Y. K. Su, C. C. Liu, C. M. Chang, W. C. Hung, M. J. Jou, "Luminescence of an InGa_N/Ga_N multiple quantum well light-emitting diode", *Solid-State Electronics*. **2000**, 44, 1055-1058.
- [39] B. Damilano, J. Brault, A. Dussaigne, J. Massies, "Diodes électroluminescentes blanches pour l'éclairage", *Images de la Physique, revue du CNRS*. **2006**.
- [40] "L'éclairage à diodes électroluminescentes (LED)", *Les avis de l'ADEME*. **2010**.
- [41] E. F. Schubert, "Light Emitting Diodes – 2nd edition", Cambridge University Press, Cambridge. **2006**.
- [42] http://www.osram.fr/osram_fr/LED/Everything_about_LED/LED_Technics/index.html, lien vérifié le 18 septembre 2012.
- [43] A. Krier, "Physics and technology of mid-infrared light emitting diodes", *Philosophical transactions of the royal society A*. **2001**, 359, 599-619.
- [44] J. Heerlein, M. Behringer, C. Jager, "Near-infrared power LED for emerging security and defence applications", *Proceedings of SPIE*. **2011**, 8186, 81860O1-81860O9.
- [45] Catalogue "Quel Composant LED pour mon application d'éclairage général?", *OSRAM Opto Semiconductors*. **2011**.
- [46] B. Valeur, Lumière et luminescence: ces phénomènes qui nous entourent, Edition Belin - Pour la science, Paris, **2005**.
- [47] S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang, "Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties", *Materials Science and Engineering: R: Reports*. **2010**, 71, 1-34.
- [48] <http://www.cea-technologies.com/articles/article/8807/fr>, lien vérifié le 18 septembre 2012.
- [49] <http://scaraba.net/creanum/revue-des-medias/arts-visuels/323-une-performance-signee-oled>, lien vérifié le 18 septembre 2012.
- [50] <http://largeur.com/?p=3168>, lien vérifié le 18 septembre 2012.
- [51] R. P. Rao, "Tb³⁺ Activated Green Phosphors for Plasma Display Panel Applications", *Journal of the Electrochemical Society*. **2003**, 150, H165-H171.
- [52] "PLANON® The new dimension in light", *Présentation OSRAM*,. **2002**.
- [53] B. Moine, G. Bizarri, "Rare-earth doped phosphors: oldies or goldies?", *Materials Science and Engineering B*. **2003**, 105, 2-7.
- [54] G. Bizarri, *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard, Lyon I. **2003**.
- [55] G. Bizarri, B. Moine, "On BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ phosphor degradation mechanism: thermal treatment effects", *Journal of Luminescence*. **2005**, 113, 199-213.
- [56] Annexe Technique du Projet Luminosurf . **2009**.
- [57] H. S. Jang, W. B. Im, D. C. Lee, D. Y. Jeon, S. S. Kim, "Enhancement of red spectral emission intensity of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs", *Journal of Luminescence*. **2007**, 126, 371-377.

- [58] H. Yang, D.-K. Lee, Y.-S. Kim, "Spectral variations of nano-sized $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ phosphors via codoping/substitution and their white LED characteristics", *Materials Chemistry and Physics*. **2009**, 114, 665 - 669.
- [59] S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol, *The Blue Laser Diode: The Complete Story*, Springer, Berlin, **2000**.
- [60] P. F. Smet, A. B. Parmentier, D. Poelman, "Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes", *Journal of the Electrochemical Society*. **2011**, 158, R37-R54.
- [61] R. D. Shannon, "Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography*. **1976**, 32, 751-767.
- [62] A. Katelnikovas, H. Bettentrup, D. Uhlich, S. Sakirzanovas, T. Jüstel, A. Kareiva, "Synthesis and optical properties of Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_{12}$ phosphors", *Journal of Luminescence*. **2009**, 129, 1356-1361.
- [63] A. Katelnikovas, T. Bareika, P. Vitta, T. Jüstel, H. Winkler, A. Kareiva, A. Zukauskas, G. Tamulaitis, " $\text{Y}_{3-x}\text{Mg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_{12}$: phosphors - prospective for warm-white light emitting diodes", *Optical Materials*. **2010**, 32, 1261-1265.
- [64] H. Yang, Y.-S. Kim, "Energy transfer-based spectral properties of Tb-, Pr-, or Sm-codoped YAG:Ce nanocrystalline phosphors", *Journal of Luminescence*. **2008**, 128, 1570-1576.
- [65] W. Wang, J. Tang, S. T. Hsu, J. Wang, B. P. Sullivan, "Energy transfer and enriched emission spectrum in Cr and Ce co-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ yellow phosphors", *Chemical Physics Letters*. **2008**, 457, 103-105.
- [66] W. Lei, Z. Xia, H. Zhendong, L. Yongshi, W. Xiao-jun, Z. Jiahua, "Enriching red emission of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ by codoping Pr^{3+} and Cr^{3+} for improving color rendering of white LEDs", *Optics Express*. **2010**, 18, 25177-25182.
- [67] X. Zhang, Z. Lu, F. Meng, F. Lu, L. Hu, X. Xu, C. Tang, "A yellow-emitting $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white LEDs", *Materials Letters*. **2012**, 66, 16-18.
- [68] C.-H. Hsu, R. Jagannathan, C.-H. Lu, "Luminescent enhancement with tunable emission in $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for white LEDs", *Materials Science and Engineering: B*. **2010**, 167, 137-141.
- [69] H. Jang, Y. H. Won, D. Jeon, "Improvement of electroluminescent property of blue LED coated with highly luminescent yellow-emitting phosphors", *Applied Physics B: Lasers and Optics*. **2009**, 95, 715-720.
- [70] L. Chen, C.-C. Lin, C.-W. Yeh, R.-S. Liu, "Light Converting Inorganic Phosphors for White Light-Emitting Diodes", *Materials*. **2010**, 3, 2172-2195.
- [71] X. Rong-Jun, N. Hiroaki, Y. Li, T. Takeda, "Rare-Earth Activated Nitride Phosphors: Synthesis, Luminescence and Applications", *Materials*. **2010**, 3, 3777-3793.
- [72] Y. Q. Li, J. E. J. van Steen, J. W. H. van Krevel, G. Botty, A. C. A. Delsing, F. J. DiSalvo, G. de With, H. T. Hintzen, "Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) LED conversion phosphors", *Journal of Alloys and Compounds*. **2006**, 417, 273-279.
- [73] H. Watanabe, N. Kijima, "Crystal structure and luminescence properties of $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ mixed nitride phosphors", *Journal of Alloys and Compounds*. **2009**, 475, 434-439.
- [74] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, P. Schmidt, "Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode", *physica status solidi (a)*. **2005**, 202, 1727-1732.
- [75] R.-J. Xie, N. Hiroaki, N. Kimura, K. Sakuma, M. Mitomo, "2-phosphor-converted white light-emitting diodes using oxynitride/nitride phosphors", *Applied Physics Letters*. **2007**, 90, 191101.
- [76] Y. Fukuda, K. Ishida, I. Mitsuishi, S. Nunoue, "Luminescence Properties of Eu^{2+} -Doped Green-Emitting Sr-Sialon Phosphor and Its Application to White Light-Emitting Diodes", *Applied Physics Express*. **2009**, 2, 012401.
- [77] W.-S. Song, Y.-S. Kim, H. Yang, "Yellow-emitting phosphor of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ for application to white light-emitting diodes", *Materials Chemistry and Physics*. **2009**, 117, 500-503.
- [78] S. Geller, "Crystal chemistry of the garnets", *Zeitschrift fuer Kristallographie*. **1967**, 125, 1-47.

- [79] L. I. Kasakova, G. M. Kuz'micheva, E. M. Suchkova, "Growth of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystals for jewelry", *Inorganic Materials*. **2003**, 39, 959-970.
- [80] A. Potdevin, B. Caillier, G. Chadeyron, D. Boyer, R. Mahiou, "Sol-gel based YAG : Tb^{3+} or Eu^{3+} phosphors for application in lighting sources", *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2005**, 38, 3521-3260.
- [81] L. Wang, L. Zhang, Y. Fan, J. Luo, P. Zhang, L. An, "Synthesis of Nd/Si Codoped YAG Powders via a Solvothermal Method", *Journal of the American Ceramic Society*. **2006**, 89, 3570-3572.
- [82] S. Shionoya, Phosphor Handbook, CRC Press, Boca Raton, **1998**.
- [83] G. Blasse, A. Bril, "A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow emitting $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-Ce}^{3+}$ ", *Applied Physics Letters*. **1967**, 11, 53-55.
- [84] G. Blasse, A. Bril, "Investigation of Some Ce^{3+} -Activated Phosphors", *Journal of Chemical Physics*. **1967**, 47, 5139-5142.
- [85] Y. Pan, M. Wu, Q. Su, "Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor", *Materials Science and Engineering: B*. **2004**, 106, 251-256.
- [86] Z. H. Zhang, Y. H. Wang, X. X. Li, Y. K. Du, W. J. Liu, "Photoluminescence degradation and color shift studies of annealed $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$ phosphor", *Journal of Luminescence*. **2007**, 122-123, 1003-1005.
- [87] L.-T. Chen, I. L. Sun, C.-S. Hwang, S.-J. Chang, "Luminescence properties of BAM phosphor synthesized by TEA coprecipitation method", *Journal of Luminescence*. **2006**, 118, 293-300.
- [88] E. Zych, A. Walasek, A. Szemik-Hojniak, "Variation of emission color of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$ induced by thermal treatment at reducing atmosphere", *Journal of Alloys and Compounds*. **2008**, 451, 582-585.
- [89] A. Potdevin-Caumond, *Thèse de doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont II. **2007**.
- [90] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York, **1990**.
- [91] G. Demazeau, "Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials", *Journal of Materials Science*. **2008**, 43, 2104-2114.
- [92] Y. Hakuta, T. Haganuma, K. Sue, T. Adschiri, K. Arai, "Continuous production of phosphor YAG:Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water", *Materials Research Bulletin*. **2003**, 38, 1257-1265.
- [93] X. Li, Q. Li, J. Wang, S. Yang, "Synthesis of YAG:Eu phosphors with spherical morphology by solvothermal method and their luminescent property", *Materials Science and Engineering: B*. **2006**, 131, 32-35.
- [94] M. Inoue, T. Nishikawa, T. Inui, "Reactions of rare earth acetates with aluminum isopropoxide in ethylene glycol: Synthesis of the garnet and monoclinic phases of rare earth aluminates", *Journal of Materials Science*. **1998**, 33, 5835-5841.
- [95] M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, T. Inui, "Glycothermal synthesis of rare earth aluminium garnets", *Journal of Alloys and Compounds*. **1995**, 226, 146-151.
- [96] M. Inoue, T. Nishikawa, H. Otsu, H. Kominami, T. Inui, "Synthesis of Rare-Earth Gallium Garnets by the Glycothermal Method", *Journal of the American Ceramic Society*. **1998**, 81, 1173-1183.
- [97] R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, J. Katano, "Photoluminescence Enhancement of PEG-Modified YAG: Ce^{3+} Nanocrystal Phosphor Prepared by Glycothermal Method", *Journal of Physical Chemistry B*. **2005**, 109, 22126-22130.
- [98] R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, "Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG: Ce^{3+} nanophosphors", *Journal of Alloys and Compounds*. **2006**, 408-412, 820-823.
- [99] R. Asakura, T. Isobe, K. Kurokawa, T. Takagi, H. Aizawa, M. Ohkubo, "Effects of citric acid additive on photoluminescence properties of YAG: Ce^{3+} nanoparticles synthesized by glycothermal reaction", *Journal of Luminescence*. **2007**, 127, 416-422.
- [100] M. Nyman, L. E. Shea-Rohwer, J. E. Martin, P. Provencio, "Nano-YAG:Ce Mechanisms of Growth and Epoxy-Encapsulation", *Chemistry of Materials*. **2009**, 21, 1536-1542.
- [101] T. Mukai, D. Morita, S. Nakamura, "High-power UV InGaN/AlGaIn double-heterostructure LEDs", *Journal of Crystal Growth*. **1998**, 189-190, 778-781.

- [102] T. Nishida, H. Saito, N. Kobayashi, "Submilliwatt operation of AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diode using short-period alloy superlattice", *Applied Physics Letters*. **2001**, 78, 399.
- [103] J. Han, M. H. Crawford, R. J. Shul, J. J. Figiel, M. Banas, L. Zhang, Y. K. Song, H. Zhou, A. V. Nurmikko, "AlGaIn/GaN quantum well ultraviolet light emitting diodes ", *Applied Physics Letters*. **1998**, 73, 1688.
- [104] A. Kinoshita, H. Hirayama, M. Aino, Y. Aoyagi, A. Hirata, "Room-temperature operation at 333 nm of $\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}/\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ quantum-well light-emitting diodes with Mg-doped superlattice layers", *Applied Physics Letters*. **2000**, 77, 175.
- [105] "Going deep for UV sterilization LEDs", *Semiconductor TODAY Compounds & Advanced Silicon*. **2010**, 5.
- [106] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, "An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres", *Nature*. **2006**, 441, 325-328.
- [107] W. Sun, M. Shatalov, J. Deng, X. Hu, J. Yang, A. Lunev, Y. Bilenko, M. Shur, R. Gaska, "Efficiency droop in 245–247 nm AlGaIn light-emitting diodes with continuous wave 2 mW output power ", *Applied Physics Letters*. **2010**, 96, 061102.
- [108] H. Hirayama, Y. Tsukada, T. Maeda, N. Kamata, "Marked Enhancement in the Efficiency of Deep-Ultraviolet AlGaIn Light-Emitting Diodes by Using a Multiquantum-Barrier Electron Blocking Layer", *Applied Physics Express*. **2010**, 3, 031002.
- [109] A. Fujioka, T. Misaki, T. Murayama, Y. Narukawa, T. Mukai, "Improvement in Output Power of 280-nm Deep Ultraviolet Light-Emitting Diode by Using AlGaIn Multi Quantum Wells", *Applied Physics Express*. **2010**, 3, 041001.
- [110] H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki, N. Kamata, "222–282 nm AlGaIn and InAlGaIn-based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN on sapphire", *physica status solidi (a)*. **2009**, 206, 1176-1182.
- [111] J. S. Kim, K. T. Lim, Y. S. Jeong, P. E. Jeon, J. C. Choi, H. L. Park, "Full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphors for white-light-emitting diodes", *Solid State Communications*. **2005**, 135, 21-24.
- [112] J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi, H. L. Park, S. I. Mho, G. C. Kim, "Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor ", *Applied Physics Letters*. **2004**, 84, 2931-2933.
- [113] W.-J. Yang, L. Luo, T.-M. Chen, N.-S. Wang, "Luminescence and Energy Transfer of Eu- and Mn-Coactivated $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ as a Potential Phosphor for White-Light UVLED", *Chemistry of Materials*. **2005**, 17, 3883-3888.
- [114] S. H. Lee, J. H. Park, B. W. Park, N. S. Choi, K. I. Seo, J. S. Kim, "White-Light-Emitting (Ca, Sr, Ba) MgSi_2O_6 : Eu, Mn Phosphor Pumped by Using an Ultraviolet LED", *Journal of the Korean Physical Society*. **2008**, 53, 2458-2461.
- [115] F. Xiao, Y. N. Xue, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang, " $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$: A potential tunable blue–white–red phosphors for white light-emitting diodes", *Physica B: Condensed Matter*. **2010**, 405, 891-895.
- [116] W.-J. Yang, T.-M. Chen, "White-light generation and energy transfer in $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}, \text{Mn}$ phosphor for ultraviolet light-emitting diodes ", *Applied Physics Letters*. **2006**, 88, 101903.
- [117] C. Guo, L. Luan, Y. Xu, F. Gao, L. Liang, "White Light--Generation Phosphor $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ for Light-Emitting Diodes", *Journal of the Electrochemical Society*. **2008**, 155, J310-J314.
- [118] F. Xiao, Y. N. Xue, Q. Y. Zhang, "Warm white light from $\text{Y}_4\text{MgSi}_3\text{O}_{13}:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ nanophosphor for white light-emitting diodes", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2009**, 74, 498-501.
- [119] C. H. Yang, Y. X. Pan, Q. Y. Zhang, "Enhanced white light emission from $\text{Dy}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ codoped $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ phosphors by combustion synthesis", *Materials Science and Engineering: B*. **2007**, 137, 195-199.
- [120] Q. Y. Zhang, C. H. Yang, Y. X. Pan, "Enhanced white light emission from $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ nanorods", *Nanotechnology*. **2007**, 18, 145602.

- [121] C. Guo, X. Ding, L. Luan, Y. Xu, "Two-color emitting of Eu^{2+} and Mn^{2+} co-doped $\text{Sr}_2\text{Mg}_3\text{P}_4\text{O}_{15}$ for UV LEDs", *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2010**, 143, 712-715.
- [122] X. M. Zhang, W. L. Li, H. J. Seo, "Luminescence and energy transfer in Eu^{2+} , Mn^{2+} co-doped $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2$ for white light-emitting-diodes", *Physics Letters A*. **2009**, 373, 3486-3489.
- [123] C.-H. Huang, T.-M. Chen, " $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$: an emission-tunable phosphor through efficient energy transfer for white light-emitting diodes", *Optics Express*. **2010**, 18, 5089-5099.
- [124] Z. C. Wu, J. X. Shi, J. Wang, M. L. Gong, Q. Su, "A novel blue-emitting phosphor $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ for white LEDs", *Journal of Solid State Chemistry*. **2006**, 179, 2356-2360.
- [125] C. Shen, Y. Yang, S. Jin, J. Ming, "Luminous characteristics and thermal stability of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white light-emitting diodes", *Physica B*. **2010**, 405, 1045-1049.
- [126] C. Shen, Y. Yang, S. Jin, J. Ming, H. Feng, Z. Xu, "White light-emitting diodes using blue and yellow-orange-emitting phosphors", *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. **2010**, 121, 1487-1491.
- [127] X. Zhang, X. Tang, J. Zhang, M. Gong, "An efficient and stable green phosphor $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ for light-emitting diodes", *Journal of Luminescence*. **2010**, 130, 2288-2292.
- [128] C. J. Duan, A. C. A. Delsing, H. T. Hintzen, "Photoluminescence Properties of Novel Red-Emitting Mn^{2+} -Activated MZnOS ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) Phosphors", *Chemistry of Materials*. **2009**, 21, 1010-1016.
- [129] C.-H. Huang, T.-M. Chen, "Novel Yellow-Emitting $\text{Sr}_8\text{MgLn}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$) Phosphors for Applications in White LEDs with Excellent Color Rendering Index", *Inorganic Chemistry*. **2011**, 50, 5725-5730.
- [130] Z. L. Wang, K. W. Cheah, H. L. Tam, M. L. Gong, "Near-ultraviolet light excited deep blue-emitting phosphor for solid-state lighting", *Journal of Alloys and Compounds*. **2009**, 482, 437-439.
- [131] C. R. Ronda, "Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays", *Journal of Luminescence*. **1997**, 72-74, 49-54.
- [132] C. R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol, "Rare earth phosphors: fundamentals and applications", *Journal of Alloys and Compounds*. **1998**, 275-277, 669-676.
- [133] C.-H. Kim, I.-E. Kwon, C.-H. Park, Y.-J. Hwang, H.-S. Bae, B.-Y. Yu, C.-H. Pyun, G.-Y. Hong, "Phosphors for plasma display panels", *Journal of Alloys and Compounds*. **2000**, 311, 33-39.
- [134] K. Toda, "Recent research and development of VUV phosphors for a mercury-free lamp", *Journal of Alloys and Compounds*. **2006**, 408-412, 665-668.
- [135] K.-B. Kim, K.-W. Koo, T.-Y. Cho, H.-G. Chun, "Effect of heat treatment on photoluminescence behavior of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ phosphors", *Materials Chemistry and Physics*. **2003**, 80, 682-689.
- [136] Y. Kim, S. Kang, "Investigation of the degradation mechanisms in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor: on the influence of thermal process on operational durability", *Applied Physics B*. **2010**, 98, 429-434.
- [137] P. Zhu, W. Di, Q. Zhu, B. Chen, H. Zhu, H. Zhao, Y. Yang, X. Wang, "Luminescent properties and thermal stability of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ synthesized by sol-gel route", *Journal of Alloys and Compounds*. **2008**, 454, 245-249.
- [138] K.-B. Kim, Y.-I. Kim, H.-G. Chun, T.-Y. Cho, J.-S. Jung, J.-G. Kang, "Structural and Optical Properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor", *Chemistry of Materials*. **2002**, 14, 5045-5052.
- [139] Y.-I. Kim, S.-O. Kang, J.-S. Lee, M.-J. Jung, K. H. Kim, "Structural refinement of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ using X-ray and neutron powder diffraction", *Journal of Materials Science Letters*. **2002**, 21, 219-222.
- [140] B. Liu, Y. Wang, J. Zhou, F. Zhang, Z. Wang, "The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ and the photoluminescence properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor", *Journal of Applied Physics*. **2009**, 106, 053102.
- [141] H. Toyoshima, S. Watanabe, K. Ogasawara, H. Yoshida, "First-principles calculations of 4f-5d optical absorption spectra in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ ", *Journal of Luminescence*. **2007**, 122-123, 104-106.
- [142] L. S. Cavalcante, V. S. Marques, J. C. Sczancoski, M. T. Escote, M. R. Joya, J. A. Varela, M. R. M. C. Santos, P. S. Pizani, E. Longo, "Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO_3 powders: A comparative study of processing in different furnaces", *Chemical Engineering Journal*. **2008**, 143, 299-307.

- [143] Z. Chen, Y. Yan, J. Liu, Y. Yin, H. Wen, J. Zao, D. Liu, H. Tian, C. Zhang, S. Li, "Microwave induced solution combustion synthesis of nano-sized phosphors", *Journal of Alloys and Compounds*. **2009**, 473, L13-L16.
- [144] M. B. Kakade, S. Ramanathan, P. V. Ravindran, "Yttrium aluminum garnet powders by nitrate decomposition and nitrate-urea solution combustion reactions--a comparative study", *Journal of Alloys and Compounds*. **2003**, 350, 123-129.
- [145] S. Ramanathan, M. B. Kakade, S. K. Roy, K. K. Kutty, "Processing and characterization of combustion synthesized YAG powders", *Ceramics International*. **2003**, 29, 477-484.
- [146] K. Laishram, R. Mann, N. Malhan, "Single step synthesis of yttrium aluminum garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) nanopowders by mixed fuel solution combustion approach", *Ceramics International*. **2011**, 37, 3743-3746.
- [147] A. Potdevin, N. Pradal, M.-L. François, G. Chadeyron, D. Boyer, R. Mahiou, *Sintering - Methods and Products*, p. 189, InTech, **2012**.
- [148] Z. Chen, Y. Yan, "Morphology control and VUV photoluminescence characteristics of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors", *Physica B*. **2007**, 392, 1-6.
- [149] C. F. Bacalski, M. A. Cherry, G. A. Hirata, J. M. McKittrick, J. Murrant, "The effects of fuel-to-oxidizer ratio on luminescence properties and particle morphology of combustion-synthesized europium-activated barium magnesium aluminate", *Journal of the SID*. **2000**, Supplement-1, 93-98.
- [150] Z. Chen, Y. Yan, "Nano-sized PDP phosphors prepared by solution combustion method", *Journal of Materials Science*. **2006**, 41, 5793-5796.
- [151] S. Park, S. Kang, "Combustion synthesis of Eu^{2+} -activated $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ phosphor", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2003**, 14, 223-228.
- [152] S. R. Jain, K. C. Adiga, V. R. Pai Verneker, "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures", *Combustion and Flame*. **1981**, 40, 71-79.
- [153] F. M. Nirwan, T. K. G. Rao, P. K. Gupta, R. B. Pote, "Studies of defects in $\text{YVO}_4:\text{Pb}^{2+}$, Eu^{3+} red phosphor material", *physica status solidi (a)*. **2003**, 198, 447-456.
- [154] C. F. Bacalski, M. A. Cherry, G. A. Hirata, J. M. McKittrick, J. Murrant, "The effects of fuel-to-oxidizer ratio on luminescence properties and particle morphology of combustion-synthesized europium-activated barium magnesium aluminate", *Journal of the SID*. **2000**, Supplement-1.
- [155] M. Inoue, "Glycothermal synthesis of metal oxides", *Journal of Physics: Condensed Matter*. **2004**, 16, S1291.
- [156] R. Kasuya, A. Kawano, T. Isobe, H. Kuma, J. Katano, "Characteristic optical properties of transparent color conversion film prepared from $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ nanoparticles", *Applied Physics Letters*. **2007**, 91, 111916-111913.
- [157] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, **1978**.
- [158] J. Jiang, G. Oberdörster, P. Biswas, "Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies", *Journal of Nanoparticle Research*. **2009**, 11, 77-89.
- [159] S. Vallar, D. Houivet, J. El Fallah, D. Kervadec, J. M. Haussonne, "Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements", *Journal of the European Ceramic Society*. **1999**, 19, 1017-1021.
- [160] J. Lin, G. Yao, Y. Dong, B. Park, M. Su, "Does Ce^{4+} play a role in the luminescence of $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ", *Journal of Alloys and Compounds*. **1995**, 225, 124-128.
- [161] Y. Dong, G. Zhou, X. Jun, G. Zhao, F. Su, L. Su, G. Zhang, D. Zhang, H. Li, J. Si, "Luminescence studies of $\text{Ce}:\text{YAG}$ using vacuum ultraviolet synchrotron radiation", *Materials Research Bulletin*. **2006**, 41, 1959-1963.
- [162] S. Zhang, C. Li, R. Pang, L. Jiang, L. Shi, Q. Su, "Energy transfer and excitation wavelength dependent long-lasting phosphorescence in Pr^{3+} activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ", *Journal of Luminescence*. **2011**, 131, 2730-2734.
- [163] K. Li, C. Shen, "White LED based on nano- $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+},\text{Gd}^{3+}$ hybrid phosphors", *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. **2012**, 123, 621-623.

- [164] M. L. Saladino, A. Zanotto, D. Chillura Martino, A. Spinella, G. Nasillo, E. Caponetti, "Ce:YAG Nanoparticles Embedded in a PMMA Matrix: Preparation and Characterization", *Langmuir*. **2010**, 26, 13442-13449.
- [165] D. Bera, S. Maslov, L. Qian, J. Soo Yoo, P. H. Holloway, "Optimization of the yellow phosphor concentration and layer thickness for down-conversion of blue to white light", *Journal of Display technology*. **2010**, 6, 645-651.
- [166] J. Deschamps, A. Potdevin, N. Caperaa, G. Chadeyron, S. Therias, R. Mahiou, "A promising way to obtain large, luminescent and transparent thick films suitable for optical devices", *New Journal of Chemistry*. **2010**, 34, 385-387.
- [167] D. Ravichandran, R. Roy, A. G. Chakhovskoi, C. E. Hunt, W. B. White, S. Erdei, "Fabrication of Y3Al5O12:Eu thin films and powders for field emission display applications", *Journal of Luminescence*. **1997**, 71, 291-297.
- [168] N. Pradal, A. Potdevin, G. Chadeyron, R. Mahiou, "Structural, morphological and optical investigations on BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ elaborated by a microwave induced solution combustion synthesis", *Materials Research Bulletin*. **2011**, 46, 563-568.
- [169] X. Tian, Z. Weidong, C. Xiangzhong, Z. Chunlei, T. Xiaoming, H. Xiaowei, "Low Temperature Luminescence Properties of Tm³⁺ Doped Aluminate Phosphor", *Journal of Rare Earths*. **2006**, 24, 141-144.
- [170] J. Zhang, Z. Zhang, Z. Tang, Z. Zheng, Y. Lin, "Synthesis and characterization of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphors derived by sol-gel processing", *Powder Technology*. **2002**, 126, 161-165.
- [171] F. Clabau, A. Garcia, P. Bonville, D. Gonbeau, T. Le Mercier, P. Deniard, S. Jobic, "Fluorescence and phosphorescence properties of the low temperature forms of the MAl₂Si₂O₈:Eu²⁺ (M=Ca, Sr, Ba) compounds", *Journal of Solid State Chemistry*. **2008**, 181, 1456-1461.
- [172] V. Ramesh Kumar, K. V. Narasimhulu, N. O. Gopal, J. L. Rao, R. P. S. Chakradhar, "EPR and optical investigations of Eu²⁺-doped BaFCl phosphor", *Physica B: Condensed Matter*. **2004**, 348, 446-453.
- [173] F. Ren, D. Chen, "A novel red-emitting phosphor for white light-emitting diodes", *Journal of Alloys and Compounds*. **2010**, 499, 53-56.
- [174] M. Peng, G. Hong, "Reduction from Eu³⁺ to Eu²⁺ in BaAl₂O₄:Eu phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of BaAl₂O₄:Eu", *Journal of Luminescence*. **2007**, 127, 735-740.
- [175] K. C. Mishra, M. Raukas, A. Ellens, K. H. Johnson, "A scattered wave model of electronic structure of Eu²⁺ in BaMgAl₁₀O₁₇ and associated excitation processes", *Journal of Luminescence*. **2002**, 96, 95-105.
- [176] A. Ellens, F. Zwaschka, F. Kummer, A. Meijerink, M. Raukas, K. Mishra, "Sm²⁺ in BAM: fluorescent probe for the number of luminescing sites of Eu²⁺ in BAM", *Journal of Luminescence*. **2001**, 93, 147-153.
- [177] P. Sharma, R. Dutta, A. Pandey, "Performance of YAG:Eu³⁺, YAG:Tb³⁺ and BAM:Eu²⁺ plasma display nanophosphors", *Journal of Nanoparticle Research*. **2012**, 14, 1-9.
- [178] J. Zhang, Z. Zhang, Z. Tang, Y. Tao, X. Long, "Luminescent Properties of the BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺, M³⁺ (M = Nd, Er) Phosphor in the VUV Region", *Chemistry of Materials*. **2002**, 14, 3005-3008.
- [179] D. Boyer, *Thèse de doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont II. **2000**.
- [180] S. C. Huang, J. K. Wu, W.-J. Hsu, H. H. Chang, H. Y. Hung, C. L. Lin, H.-Y. Su, N. Bagkar, W.-C. Ke, H. T. Kuo, R.-S. Liu, "Particle Size Effect on the Packaging Performance of YAG:Ce Phosphors in White LEDs", *International Journal of Applied Ceramic Technology*. **2009**, 6, 465-469.
- [181] N. Jia, X. Zhang, W. He, W. Hu, X. Meng, Y. Du, J. Jiang, Y. Du, "Property of YAG: Ce phosphors powder prepared by mixed solvothermal method", *Journal of Alloys and Compounds*. **2011**, 509, 1848-1853.
- [182] L. Chen, C.-I. Chu, R.-S. Liu, "Improvement of emission efficiency and color rendering of high-power LED by controlling size of phosphor particles and utilization of different phosphors", *Microelectronics Reliability*. **2012**, 52, 900-904.

- [183] F. Hassouna, *Thèse de doctorat*, Université Blaise Pascal, Clermont II. 2006.
- [184] F. Hassouna, S. Therias, G. Mailhot, J.-L. Gardette, "Photooxidation of poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) in the solid state and in aqueous solution", *Polymer Degradation and Stability*. **2009**, 94, 2257-2266.
- [185] B. Ranby, J. F. Rabek, Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers, Wiley-Interscience, New York, **1975**.
- [186] Rapport final d'exécution du projet Luminosurf. **2012**.
- [187] Présentation Fin de projet Luminosurf. **2012**.
- [188] S. Arajs, R. V. Colvin, "Paramagnetic Susceptibility of Eu_2O_3 from 300° to 1300°K ", *Journal of Applied Physics*. **1964**, 35, 1181.
- [189] J. Silver, R. Withnall, "Probes of Structural and Electronic Environments of Phosphor Activators: Mössbauer and Raman Spectroscopy", *Chemical Reviews*. **2004**, 104, 2833-2856.

Résumé

Le marché de l'éclairage est un marché de masse à diffusion large en pleine mutation face aux nouvelles contraintes environnementales. Il s'inscrit dans une démarche de préservation de l'environnement avec une volonté européenne de voir sa consommation énergétique réduite de 20% d'ici 2020. Les luminophores jouent un rôle prépondérant dans les performances des systèmes d'éclairage utilisant comme sources d'excitations des LEDs bleues ou UV, ou encore un plasma (Xe-Ne), où ils permettent de convertir les photons incidents (VUV, UV ou bleus) en lumière visible. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la production de lumière blanche. Pour obtenir une couleur la plus proche du blanc idéal et répondant aux mieux au cahier des charges de l'éclairage domestique, une amélioration des performances des luminophores utilisés classiquement est nécessaire. Au cours de ces travaux nous avons porté notre attention sur deux aluminates de formulations $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé Ce^{3+} (YAG:Ce) et $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ dopé Eu^{2+} (BAM:Eu). L'aspect novateur repose d'une part sur la synthèse de ces luminophores sous forme de nanoparticules par des voies de synthèse originales (la voie solvothermale et la combustion assistée par micro-ondes respectivement) et d'autre part sur leur mise en forme (revêtements composites « luminophores/polymère »). Plusieurs techniques expérimentales (DRX, IR, Mössbauer, aimantation, MEB, MET,...) ont été utilisées afin de caractériser leurs propriétés structurales et morphologiques. L'étude des performances optiques de ces luminophores enregistrées sous excitations bleue, UV et/ou VUV nous a permis de mettre en évidence leur utilisation potentielle dans les nouveaux dispositifs d'éclairage : associés à d'autres luminophores (rouge pour le YAG:Ce; rouge et vert pour le BAM:Eu) en proportions adéquates, il est possible de générer de la lumière blanche présentant les propriétés escomptées.

Mots-clés: Aluminates, cérium, europium, nanostructuration, synthèse solvothermale, combustion assistée par micro-ondes, composites, photoluminescence.

Abstract

Lighting market is a widespread distribution mass market undergoing radical transformation faced with new environmental restrictions. It fits into an environmental protection approach with a European will to reduce by 20% its energy consumption by 2020. Phosphors play a key role on performances of lighting devices where, combined with LEDs (blue or UV) or plasma (Xe-Ne) excitations, they provide visible light. In this work, we have focused on the generation of white light. In order to obtain a color closest to ideal white and meeting with the specifications of domestic lighting, it is necessary to improve the performances of traditional phosphors. Two aluminates have been investigated: Ce^{3+} doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG:Ce) and Eu^{2+} doped $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (BAM:Eu). On the one hand, innovation is based on unconventional synthesis methods allowing the preparation of nanostructured phosphors (solvothermal and microwave induced solution combustion syntheses respectively) and on the other hand on their shaping (composite coatings « phosphors/polymer »). Structural and morphological features have been studied by means of several tools (XRD, IR, Mössbauer, magnetization, SEM, TEM,...). Finally, the optical properties of phosphors recorded upon blue, UV and/or VUV excitations have evidenced that they are suitable for applications in new lighting devices: their combination with other phosphors (red for YAG:Ce; red and green for BAM:Eu) in appropriate proportions allows producing white light with the required specifications.

Keywords: Aluminates, cerium, europium, nanostructuration, solvothermal synthesis, microwave induced solution combustion synthesis, composites, photoluminescence.